
NMR-Experimente mit *In Situ* Belichtung als Werkzeug zur Quantifizierung organischer photochemischer Reaktionen und Identifizierung ihrer Produkte

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

Dissertation von Jonas Kind (M.Sc. Chemie)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie

Clemens-Schöpf-Institut für

Organische Chemie und Biochemie

Erstgutachterin:

Prof. Dr. Christina M. Thiele

Zweitgutachterin:

Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen

Drittgutachter:

Prof. Dr. Harald Schwalbe

Darmstadt 2018

Tag der Einreichung: 19. März 2018

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Mai 2018

Kind, Jonas: NMR-Experimente mit *In Situ* Belichtung als Werkzeug zur Quantifizierung organischer photochemischer Reaktionen und Identifizierung ihrer Produkte,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2018

URN: [urn:nbn:de:tuda-tuprints-74828](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:tuda-tuprints-74828)

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2018

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International



<https://creativecommons.org/licenses/>

Meinem Opa Sepp



„Also wenn sich jemand beschwert, dass Sie einen Fehler gemacht haben, sagen Sie ihm, dass das eine gute Sache sein könnte. Denn ohne das Fehlen von Perfektion gäbe es weder Sie noch mich.“ - Stephen Hawking



Danksagung

Das Verfassen einer Dissertation ist nie einfach. Ein entsprechendes persönliches Umfeld kann vieles erleichtern oder dazu beitragen, dass das Arbeiten an der Dissertation leichter fällt. Ich danke Frau *Prof. Dr. Christina M. Thiele* für das mir entgegengebrachte Vertrauen, ihr konstruktives Feedback und die Freiheit bei der Bearbeitung meiner Promotions-Projekte. In Ihrem Arbeitskreis hat Sie ein Umfeld erschaffen, in dem ich gerne arbeite.

Zum wissenschaftlichen Arbeiten gehört auch das Publizieren der gewonnenen Erkenntnisse. Ich hatte die Chance mit einer Vielzahl an Wissenschaftler/innen zusammenarbeiten zu können. Daher danke ich meinen Kooperationspartnern und deren Mitarbeitern an der TU Darmstadt Frau *Prof. Dr. Annette Andrieu-Brunsen*, *Dr. Fabio Krohm* und *Nicole Herzog*; am IOCB Prag *Dr. Eliška Procházková*, *Zlatko Janeba, Ph.D*; *Lucie Čechová* und *Martin Dračinsky, Ph.D.*; an der Comenius Universität Bratislava *Dr. Marek Cigán* und *Juraj Filo*; am MPIP Mainz *Dr. Jasper Michels* und *Ann-Kathrin Schönbein*, an der Georg-August-Universität Göttingen *Dr. Alexander Breder* und *Stefan Ortgies* und im AK Thiele *Dr. Lukas Kaltschnee*, *Martin Leyendecker* und natürlich Frau *Prof. Dr. Thiele* für die produktive Zusammenarbeit. Es macht Spass mit euch zu arbeiten und zu veröffentlichen.

Für das sorgfältige Korrekturlesen und das Feedback zum Aufbau dieser Arbeit danke ich *Ann-Kathrin Schönbein*, *Dr. Lukas Kaltschnee* und *Dominik Herold*.

Während meiner Promotion konnte und durfte ich sehr viel Neues lernen. Daher bedanke ich mich bei allen *Kollegen*, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. *Dr. Volker Schmidts* danke ich für seine Hilfe bei Fragen rund um die Spektrometer und NMR-Experimente. Frau *Dr. Christiane Betz* danke ich für Ihre gute Betreuung während meines Vertiefungspraktikums im Master-Studium. Dabei hat Sie mein Interesse an der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung photochromer Systeme geweckt, das mich durch meine gesamte Promotion begleitet hat.

Zur Promotion gehört neben dem Lernen auch das Lehren. Auch wenn Lehre manchmal anstrengend ist, hat es mir Spass gemacht. Ich danke meinen Praktikanten und Bachelor-Studis *Dominik Herold*, *Carsten Biebesheimer*, *Hanna Krafczyk*, *Matthias Brauser*, *Marcel Alcaraz-Janßen* und *Max Hirschmann* für ihre Arbeit und viele gute Ergebnisse. Es freut mich, dass so viele von euch dem Arbeitskreis treu geblieben sind. Herrn *Dominik Herold* wünsche ich viel Spass und Erfolg bei seiner Promotion. Keinem Anderen würde ich den Belichtungs-Aufbau lieber übergeben.

In den letzten Jahren bin ich (fast) jeden Tag gerne in den AK gekommen. Deshalb danke ich *Dr. Lukas Kaltschnee*, *Dr. Stefanie Hansmann*, *Dr. Eliška Procházková*, *Sharon Jeziorowski* und *Jens Nowag* für die gute Arbeitsatmosphäre in Büro 4 und dafür, dass Ihr Büro 4 zu dem gemacht habt was es ist: Einfach spitze!

Für die vielen humorvollen Dialoge (und die sprachliche Reise zur Hiobs-Pyramide) danke ich *Felix Roth*. Frau *Dr. Mira Schwab* danke ich dafür, dass Sie als Erste in das „Doktorprüfungs-Haifisch-Becken“ gesprungen ist.

Den ehemaligen Mitarbeiter/innen des AKs *Dr. Witali Blum*, *Dr. Tobias Larem*, *Dr. Yulia Moskalenko*, *Michaela Fröhlich*, *Michaela Marquez*, *Dr. Maic Fredersdorf*, *Dr. Andreas Marx*, *Dr. Andreas Kolmer* und *Dr. Nils-Christopher Meyer* sowie den aktuellen Mitarbeiter/innen *Christopher Roß*, *Sandra Packmohr*, *Dominic Schirra*, *Kevin Knoll*, *Julian Ilgen*, *Markéta Tichotová* und *Susann Weißheit* danke

ich für die sehr gute Atmosphäre, welche ein produktives Arbeiten ermöglicht. Auch für Hilfe bei Fragen zu allen erdenklichen Themen bedanke ich mich.

Meinen Freunden und Studienkollegen *Jupp*, *Maddin*, *Fonz* und *Gregor* danke ich für die Kaffeerunden in der Uni.

Meiner Schwester *Dr. Julia*, allen meinen Freunden, insbesondere *Simon*, *Sarina* und *Marvin* sowie meinen Schwiegereltern in spe *Gitta* und *Mike* danke ich für Ihr persönliches Interesse. Meinen Eltern *Ruth* und *Wolfgang* danke ich für Ihre Unterstützung in allen Lebenslagen, meine Erziehung und die Möglichkeit studieren zu können. Auch meine Großeltern *Gertrud* und *Sepp* danke ich für ihr Interesse und ihre Unterstützung, da ohne Sie ein Studium kaum möglich gewesen wäre.

Für den Halt, den Sie mir gibt, dem Interesse an meiner Arbeit, ihre Geduld und die (wichtigen) Streits über wissenschaftliche Fragestellungen danke ich meiner Freundin *Ann-Kathrin*.

Publikationen

Teile der folgenden Arbeit sind bereits publiziert oder bei Peer-Reviewed-Journalen eingereicht. In den entsprechenden Abschnitten sind die jeweiligen bibliographischen Daten angegeben.

#	Publikation	
1	N. Herzog, <u>J. Kind</u> , C. Hess, A. Andrieu-Brunsen Surface plasmon & visible light for polymer functionalization of mesopores and manipulation of ionic permselectivity <i>Chem. Commun.</i> 2015 , <i>51</i> , 11697-11700.	
2	<u>J. Kind</u> , C. M. Thiele Still shimmming or already measuring? – Quantitative reaction monitoring for small molecules on the sub minute timescale by NMR <i>J. Magn. Reson.</i> 2015 , <i>260</i> , 109-115.	
3	C. Wolff, <u>J. Kind</u> , H. Schenderlein, H. Bartling, C. Feldmeier, M. Biesalski, R. M. Gschwind, C. M. Thiele Studies of a photochromic model system using NMR with ex-situ and in-situ irradiation devices <i>Magn. Reson. Chem.</i> 2015 , <i>54</i> , 485-491.	
4	F. Krohm, <u>J. Kind</u> , R. Savka, M. Alcaraz-JanBen, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele, A. Andrieu-Brunsen Photochromic spiropyran- and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP <i>J. Mater. Chem. C</i> 2016 , <i>4</i> , 4067-4076.	Projekt B
5	<u>J. Kind</u> , L. Kaltschnee, M. Leyendecker, C. M. Thiele Distinction of trans-cis photoisomers with comparable optical properties in multiple-state photochromic systems – Examining a molecule with three azobenzenes via in situ irradiation NMR <i>Chem. Commun.</i> 2016 , <i>52</i> , 12506-12509.	Projekt C
6	S. Orgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, <u>J. Kind</u> , C. Thiele, J. Rehbein and A. Breder Synthetic and mechanistic investigations on the aerobic dehydrogenative lactonization of alkenoic acids via dual photoredox/selenium-π-acid catalysis <i>ACS Catalysis</i> 2017 , <i>7</i> , 7578-7586.	Projekt E
7	E. Procházková, L. Čechová, <u>J. Kind</u> , Z. Janeba, C. M. Thiele, M. Dračinský Photoswitchable intramolecular hydrogen bonds in 5-phenylazopyrimidines revealed by <i>in situ</i> irradiation-NMR spectroscopy <i>Chem. Eur. J.</i> 2018 , <i>24</i> , 492.	
8	L. Čechová, <u>J. Kind</u> , M. Dračinsky, J. Filo, Z. Janeba, C. M. Thiele, M. Cigaň, E. Procházková Photoswitching behavior of 5-phenylazopyrimidines: in situ irradiation NMR and optical spectroscopy combined with theoretical methods <i>J. Org. Chem.</i> 2018 , <i>83</i> , 5986-5998.	Projekt D
9	A.-K.Schönbein, <u>J. Kind</u> , C. M. Thiele, J. J. Michels Full Quantification of The Light-Controlled Gilch Polymerization Akzeptiert am 04.06.2018 bei <i>Macromolecules</i> (ACS), DOI 10.1021/acs.macromol.8b00607.	Projekt F

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I-IV
Abkürzungen und physikalische Größen	V
1. Einleitung	1
2. Stand der Forschung	5
2.1. Photochemische Reaktionen	5
2.1.1. Photophysikalische Grundlagen	5
2.2. Grundlegende photochemische Reaktionen organischer Moleküle	9
2.2.1. Photodissoziation, Photoisomerisierung und Umlagerungen	9
2.2.2. Photopolymerisation	11
2.2.3. Farbstoff sensibilisierte Reaktionen	11
2.3. Photochromie	13
2.3.1. Spiropyrane und Spirooxazine	14
2.3.2. Azobenzole	18
2.4. Kinetische Betrachtung photochemischer Reaktionen	20
2.4.1. Irreversible photochemische Reaktionen	22
2.4.2. Absorption in nicht-linearen Geometrien	25
2.4.3. Grenzfälle der Reaktionsordnung photochemischer Reaktionen	27
2.4.4. Photochrome Systeme	28
2.4.5. Aktinometrie	30
2.5. NMR-Spektroskopie als Werkzeug zur Beobachtung und Charakterisierung chemischer Reaktionen	32
2.5.1. Prozessierung und Auswertung kinetischer Daten	34
2.5.2. Messung von langsamen thermischen Reaktionen	36
2.5.3. Messung von schnellen thermischen Reaktionen	38
2.5.4. Mehrdimensionale NMR-Experimente zur Reaktionsbeobachtung	40
2.6. Belichtungsexperimente in der NMR-Spektroskopie und -Imaging	40
2.6.1. Experimenteller Aufbau von In-Situ Belichtungsexperimenten	42
2.6.2. Untersuchung photochromer Systeme mittels NMR-Spektroskopie	44
3. Aufgabenstellung	47
4. Ergebnisse	49
Projekt A: Aufbau und Charakterisierung einer LED Setups für <i>In-Situ</i> Belichtungsexperimente in der NMR-Spektroskopie	49
A.1 Aufbau LED-Steuerung	49
A.2 Intensitätsmessungen	51
A.3 Photochemische Aktinometrie	58
A.4 Charakterisierung des NMR-Röhrchens als „Photoreaktor“	61
A.5 Fazit	63

Projekt B:	Untersuchung der Photochromie eines Norbornen substituierten Spiropyrans und –oxazins sowie deren Homopolymere mittels NMR-Spektroskopie	64
B.1	Motivation	64
B.2	Veröffentlichung: Photochrome Spiropyran- und Spirooxazin-Norbornen-Homopolymere dünnen in mesoporösen Filmen	65
B.3	NMR-spektroskopische Untersuchung des Spiropyran und –oxazin-Monomers und Zuordnung.....	77
B.4	Fazit	81
Projekt C:	Untersuchung der <i>Trans-Cis</i> -Isomerisierung von Azobenzol-Benzoltricarboxyamid und der beteiligten Konfigurationsisomere	82
C.1	Motivation	82
C.2	Veröffentlichung: BTA in organische Lösungen.....	83
C.3	BTA in Lösungsmittelmischungen	89
C.4	Fazit	90
Projekt D:	Modellierung der Kinetik photochromer Azopyrimidine mit Hilfe von Konzentrations-Zeit-Verläufen erhalten aus <i>in situ</i> Belichtungsexperimenten.....	91
D.1	Motivation	91
D.2	Modellierung der photochemischen <i>trans-cis</i> und thermischen <i>cis-trans</i> Isomerisierung sechs verschiedener 5-Phenyl-Azopyrimidine	92
Projekt E:	Bestimmung der Reaktionsordnung der Laktonisierung in einer kooperativen Selenvermittelte photokatalytische Laktonisierung	108
E.1	Motivation	108
E.2	Veröffentlichung: Untersuchung der Kinetik der Laktonisierung von Hex-3-ensäure mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten.....	109
Projekt F:	UV induzierte Polymerisation eines Chinodimethans in der Gilch-Route und UV induzierte Zersetzung des Gilch Prämonomers.....	126
F.1	Motivation	126
F.2	Photochemische Reaktivität des Prämonomers 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzen	127
F.3	Identifizierung der Photolyseprodukte mittels mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie.....	130
F.4	Untersuchung der Wasserstoffabstraktion: inter- versus intramolekular	134
F.5	Exkursion: Die photochemische Gilch Reaktion	137
F.6	Fazit	140
5.	Zusammenfassung und Ausblick.....	141
6.	Experimentalteil	144
6.1.	Allgemeines	144
6.1.1.	Verbrauchsmaterial:	144
6.1.2.	Lösemittel:	144
6.1.3.	NMR-Spektroskopie:	144
6.1.4.	AAV zur Probenvorbereitung für Belichtungsexperimente:	144
6.1.5.	Datenaufnahme und Prozessierung:	145
6.1.6.	UV/Vis-Spektroskopie:	145
6.1.7.	Lichtquellen:	145
6.1.8.	Photometrie:	146
6.1.9.	Photochemische Aktinometrie: <i>ortho</i> -Nitrobenzaldehyd Photo-Redox-Reaktion	146

6.1.10.	Charakterisierung des NMR-Röhrchens als Photoreaktor	147
6.2.	Projekt A: Aufbau einer Apparatur zur Durchführung von Belichtungsexperimenten im NMR-Spektrometer mit LEDs	147
6.2.1.	Aufbau der Steuerelektronik	147
6.2.1.1.	Verwendung von Konstantstromquellen auf Platinen	148
6.2.1.2.	Steuerung über Tinker Forge Module	149
6.2.1.3.	Zusammenbau aller elektronischer Komponenten	150
6.2.1.4.	Variante der Elektronik zur Nutzung von TTL Signalen aus der Spektrometer Konsole	152
6.2.1.5.	Nutzung der Software BrickViewer zum Betrieb der LED-Steuerung	154
6.2.1.6.	Etablierung der Verbindung über USB oder Ethernet	155
6.2.2.	Aufbau der LED-Einheit	157
6.2.2.1.	Vorbereitung spezieller LEDs zur Nutzung in der Belichtungsanlage	157
6.2.2.2.	Verarbeitung von LEDs ohne vorgelötete Platinen	157
6.2.3.	Kopplung von LEDs oder Breitband Quellen mit Wellenleitern	158
6.2.3.1.	Kopplung von LEDs und Wellenleitern bei Verwendung einer optischen Bank	158
6.2.3.2.	Verbesserung der Kopplung von LED und Wellenleiter	159
6.2.4.	Verarbeitung von Wellenleitern aus Silica	160
6.3.	Projekt B: Photochromie eines Norbornen substituierten Spiropyran und Oxazine und deren Homopolymere mittels NMR-Spektroskopie	160
6.3.1.	Experimentelle Details zu Kapitel B.2	160
6.3.2.	Probenpräparation	160
6.3.3.	NMR-Experimente	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6.4.	Projekt C: <i>In Situ</i> Belichtungsexperimente zur Untersuchung der <i>Trans-Cis</i>-Isomerisierung von Azobenzol-substituierten-Benzoltricarboxyamiden	162
6.4.1.	Proben in wässrigen organischen Lösungen:	162
6.4.2.	NMR-Experimente	Fehler! Textmarke nicht definiert.
6.4.3.	Untersuchung des BTAs in trockenen Lösungen:	162
6.5.	Projekt D: Modellierung der Kinetik photochromer Azopyrimidine mit Hilfe von Konzentrations-Zeit-Verläufen erhalten aus <i>in situ</i> Belichtungsexperimenten	163
6.6.	Projekt E: Untersuchung der Bildungsrate eines zyklischen Lactons aus einer offenkettigen alkenoiden Carbonsäure durch Selen vermittelte und Farbstoff sensibilisierte Katalyse	163
6.7.	Projekt F: UV induzierte Polymerisation eines Chinodimethans in der GILCH-Route und UV induzierte Zersetzung von dessen Prämonomern	163
6.7.1.	Chemikalien:	163
6.7.2.	Probenpräparation:	163
6.7.3.	NMR-Experimente:	163
7.	Anhang.....	166
7.1.	Kennlinien Nichia UV NCSU275	166
7.1.1.	365 nm Model	166
7.1.2.	375 nm Model	168

7.2.	Verwendete Wellenleiter	169
7.3.	Pulssequenz TTL-LED-Steuerung 1D Experiment:	170
7.4.	Pulssequenz TTL-LED-Steuerung pseudo 2D Experiment:	170
7.5.	Projekt B	172
7.5.1.	Signalzuordnung	172
7.5.2.	NMR-Spektren	Fehler! Textmarke nicht definiert.
7.6.	Projekt F	183
7.6.1.	Massenspektren	183
7.6.2.	NMR-Spektren	Fehler! Textmarke nicht definiert.
8.	Literatur	188

Abkürzungen und physikalische Größen

1D	eindimensional
2D	zweidimensional
Abs	Absorbanz
c	Konzentration
c	Lichtgeschwindigkeit
CIDNP	chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (<i>engl.</i> Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarisation)
DEPT	<i>engl.</i> Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNP	dynamische Kernpolarisation (<i>engl.</i> Dynamic Nuclear Polarization)
E	Energie
ε	molarer Absorptionskoeffizient
F	photokinetischer Faktor
h	Planck-Konstante
HSQC	<i>engl.</i> Heteronuclear Single Quantum Coherence
HMBC	<i>engl.</i> Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	<i>engl.</i> Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
I	Intensität
IC	Innere Umwandlung (<i>engl.</i> Internal Conversion)
ISC	Interkombination (<i>engl.</i> Inter System Crossing)
IPSO	Intelligent Pulse Sequenz Organizer
INEPT	<i>engl.</i> Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer
LAN	lokales Netzwerk (<i>engl.</i> Local Area Network)
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
n	Stoffmenge
MC	Merocyanin
NMR	kernmagnetische Resonanz (<i>engl.</i> Nuclear Magnetic Resonance)
NOE	Kern-Overhauser-Effekt (<i>engl.</i> Nuclear Overhauser Effect)
NUS	<i>engl.</i> Non-Uniform Sampling
PHIP	<i>engl.</i> Para-hydrogen Induced Polarization
Φ	Photonen Quantenausbeute (<i>engl.</i> Photo Quantum Yield)
R	ideale Gaskonstante
ROE	<i>engl.</i> Rotating frame nuclear Overhauser Effect
ROESY	<i>engl.</i> Rotating frame nuclear Overhauser Effect correlation Spectroscopy
SP	Spiropyran
T	Temperatur
THF	Tetrahydrofuran
TTL	Transistor-Transistor-Logik
USB	<i>engl.</i> Universal Serial Bus
x	Anteil
χ	Umsatz

1. Einleitung

Der Sehprozess ist eine der beeindruckendsten Entwicklungen, die durch die Evolution hervor-gebracht wurden. Für viele von uns selbstverständlich, hilft uns der Sehsinn uns zu orientieren und, aus evolutionärer Sicht, zu überleben, sei es etwa durch das Erkennen von Feinden oder dem Finden von Nahrung. Das Interesse, die diesem Sinn zu Grunde liegenden Prozesse zu verstehen treibt daher Wissenschaftler seit Jahrhunderten zur Forschung an.

Im Jahr 1888 erreichte der Spanier Santiago F. R. y Cajal mit seiner Forschung an Nervensystemen von Wirbeltieren einen ersten Meilenstein zum Verständnis des Sehprozesses.^[1] Bei seinen mikro-skopischen Untersuchungen der Retina (Netzhaut) von Wirbeltieren beschrieb er erstmals das Vor-handensein von Rezeptoren auf der Retina, die über ein Nervensystem mit dem Gehirn verbunden sind (Abbildung 1-1).

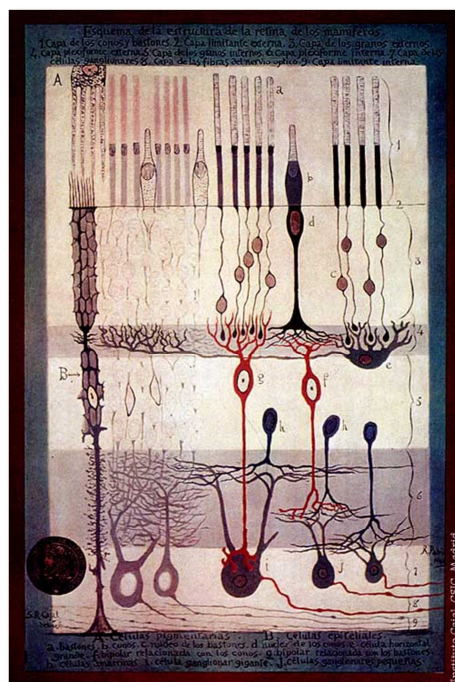
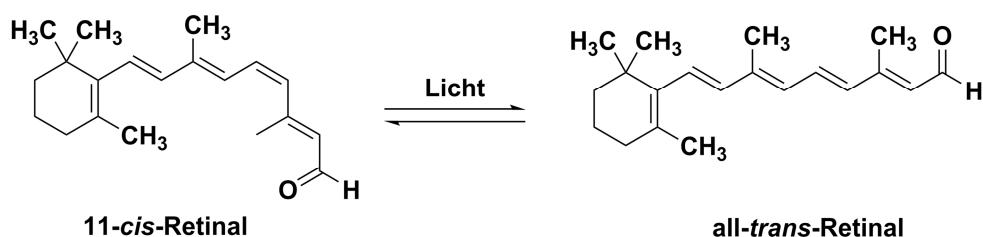


Abbildung 1-1: Zeichnung der Retina von Säugetieren aus „Struktur der Säugetier Retina“ von Santiago Ramón y Cajal (1900) mit (von oben nach unten): 1. Stäbchen und Zäpfchen, 2. äußere Membran, 3. äußere granulare Schicht, 4. äußere plexiforme Schicht, 5. innere granulare Schicht, 6. innere plexiforme Schicht, 7. Ganglion Zellschicht 8. Schicht mit Sehnervfasern und 9. innerer Membran.

Selbstverständlich kann der Sehprozess nicht allein mit der Anwesenheit eines Rezeptors erklärt werden. Nachfolgende Generationen von Forschern stellten sich daher die Frage, wie diese Rezeptoren auf molekularer Ebene funktionieren. Fast 60 Jahre nach Cajals Beobachtung wurde der grundlegende photochemische Prozess, der in den Stäbchen abläuft, identifiziert. Der Farbstoff Retinal, einer der Inhaltsstoffe des Vitamin A, wechselwirkt mit einem Lichtteilchen und ändert daraufhin seine chemische Struktur (Schema 1-1). Dies wirkt sich auf die Struktur des Opsin Proteins aus, welches den Farbstoff ummantelt und löst dadurch eine Signalkaskade aus.^[2-8] Für diese Entdeckung erhielten die Forscher Granit, Hartline und Wald im Jahr 1967 den Nobelpreis für Physiologie und Medizin.^[9] Die Frage inwiefern sich die Struktur des Rhodopsins tatsächlich ändert, konnte zu diesem Zeitpunkt jedoch nicht aufgeklärt werden. Die Beantwortung dieser Frage

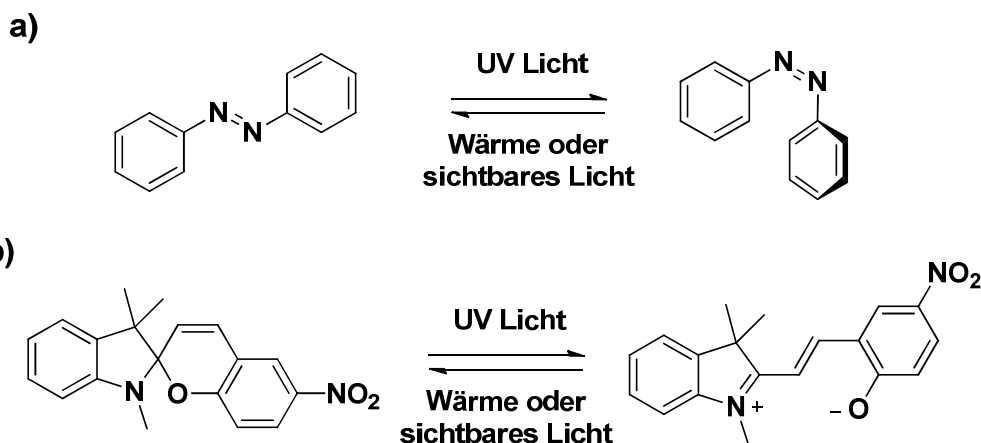


Schema 1-1: Gleichgewichtsreaktion des stabilen 11-*cis*-Retinal und des metastabilen all-*trans*-Retinals. Durch Belichtung mit Licht aus dem sichtbaren Spektrum, kann 11-*cis*-Retinal kurzzeitig in das all-*trans*-Retinal überführt werden. Im Dunklen, wandelt sich das all-*trans*-Retinal thermisch in das 11-*cis*-Retinal um.

erforderte nochmals eine Zeitspanne von mehr als 60 Jahren.^[10] Trotz all dieser Erkenntnisse ist der Sehprozess nicht abschließend verstanden, da vor allem die Abläufe im Gehirn noch nicht gänzlich aufgeklärt sind. Das Beispiel des Sehsinns verdeutlicht, wie wichtig die Kenntnis der molekularen Strukturen und die daraus folgende Reaktivität für das Verständnis komplexer biologischer Systeme ist. Das Verständnis der chemischen Struktur und der damit verbundenen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind grundlegende Ziele der Naturwissenschaft Chemie. Daher sind Chemiker nicht nur daran interessiert aus einem bekannten Stoff A einen neuen Stoff B herzustellen und dessen Eigenschaften zu untersuchen, sondern auch daran, wie dieser Umwandlungsprozess abläuft. Dieses Wissen wird in der modernen Chemie auch zur Entwicklung von intelligenten Materialien (*engl.: smart materials*) genutzt, die ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften durch Einwirkung eines äußeren Reizes z.B. durch Belichtung hin verändern. Die Verwendung von Licht als Reiz ist insofern von besonderem Interesse, als dass Lichtreize sowohl örtlich als auch zeitlich gut kontrollierbar sind. Das Fachgebiet der Chemie, welches sich mit Reaktionen beschäftigt, die durch Licht ausgelöst werden oder bei denen Licht frei wird, wird Photochemie genannt. Diese chemische Disziplin befasst sich beispielsweise mit der Entwicklung von künstlicher Photosynthese^[11-13], durch Licht katalysierte Reaktionen^[14-15] und den zuvor erwähnten *smart materials*.^[16-17] Solche *smart materials* verändern ihre makroskopischen Eigenschaften durch Belichtung und können in optischen Datenspeichern^[18-19] oder in der Medizin zur gezielten Freisetzung von Wirkstoffen^[20-21] (*engl.: drug delivery systems*) genutzt werden. Im Alltag begegnen uns solche Materialien z.B. in selbstabdunkelnden Sonnenbrillen.^[22]

Damit ein solches Material „schaltbar“ wird, muss die Änderung der molekularen Struktur gezielt induziert werden können und idealerweise umkehrbar sein. Für die Entwicklung von *smart materials*, bei denen Licht als äußerer Reiz für die Änderung molekularer und makroskopischer Eigenschaften dienen soll, ist daher der Einsatz von Stoffen sinnvoll, die ähnlich zum Farbstoff Retinal reversibel mit Licht reagieren.

Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurden die ersten synthetischen organischen Verbindungen entdeckt, die solch eine Reaktivität aufweisen. Im Jahr 1937 beschrieben Hartley *et al.* die durch Licht hervorgerufene Reaktion von *trans*-Azobenzol zu seinem *cis*-Isomer und die damit verbundene Änderung seiner Farbigkeit (Schema 1-2 a)).^[23] Um 1950 entdeckten die Chemiker Fischer und Hirshberg, dass das farblose Spiropyran bei Belichtung mit ultraviolettem Licht eine violette Farbe annahm, wobei die Farbveränderung reversibel war (Schema 1-2 b)).^[24] Für beide gezeigten Systeme kann durch Belichtung die Farbigkeit als makroskopische Eigenschaft verändert werden,



Schema 1-2: a) Photochemische Reaktion des *trans*-Azobenzols zu seinem *cis*-Isomer. b) Reversible photoinduzierte ringöffnende Reaktion des farblosen Nitrospiropyrans zur offenen violetten Merocyanin-Form.

wobei dies auf die unterschiedliche molekulare Struktur der beteiligten Isomere zurückzuführen ist. Allein die Reversibilität der photochemischen Reaktion qualifiziert jedoch keine der beiden gezeigten Verbindungen für den Einsatz in *smart materials*. Ebenso wichtig sind die Wellenlänge (Farbe) des Lichtes, das die Reaktion auslöst, die Struktur und Menge sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der gebildeten (meta-)stabilen Spezies. Auch die Zeitskalen, auf der die Umwandlung bei Belichtung und die Rückreaktion zurück in den Gleichgewichtszustand ohne Belichtung stattfinden, sind relevante Kriterien für den Einsatz in *smart materials*.

Nun kann die Frage gestellt werden, wie all diese notwendigen Kenntnisse erlangt werden können. Seit der Begründung der modernen Naturwissenschaft Chemie durch Robert Boyle^[25-28] und Antoine Laurent de Lavoisier^[29-31] sind eine Vielzahl an Analysemethoden entwickelt worden, um die Eigenschaften von chemischen Stoffen zu charakterisieren und zu quantifizieren. Für photochemische Reaktionen spielen vor allem die Eigenschaften eines Stoffes eine Rolle, welche die Wechselwirkungen mit Licht definiert. Daher werden photochemische Reaktionen von Systemen wie Azobenzolen und Spiropyranen häufig mit optischen Spektroskopie-Methoden wie UV/Vis-Absorptions-Spektroskopie untersucht. Mit Hilfe dieser Technik lässt sich die Wellenlänge des Lichtes und die Menge an Photonen bestimmen, welche von den Molekülen absorbiert wird. Daraus kann auf das Vorhandensein bestimmter chromophorer (Zusammensetzung des altgriechischen *chrōma* = Farbe und *phorós* = tragend) Atomgruppen und/oder Verknüpfungen geschlossen werden. Bei einer geeigneten Kalibrierung können ausgehend von UV/Vis-Absorptions-Spektren auch Konzentrationen bestimmt werden. Diese Methode liefert jedoch keine Informationen über die Anzahl und Verknüpfung aller Atome im Molekül. Dieser Mangel an atomarer Auflösung macht für eine eindeutige Identifizierung der molekularen Struktur des untersuchten Stoffs das Zurückgreifen auf andere Methoden notwendig.

Eine Methode zur Bestimmung der Struktur organischer Moleküle in Lösungen ist die NMR-Spektroskopie (engl.: *Nuclear Magnetic Resonance*). Diese Methode weist eine hohe atomare Auflösung auf, sodass innerhalb eines Moleküls einzelne NMR-aktive Atomkerne eindeutig einer Position im Molekül zugeordnet werden können. Dadurch kann die Verknüpfung der Atome, die Konstitution des Moleküls, bestimmt werden. Diese Methode ist seit ihrer Entwicklung in den 1940 Jahren^[32-34] ein unverzichtbares Werkzeug in der Chemie geworden.

Während optische Spektroskopie-Methoden in der Photochemie, z.B. zur Messung von Kinetiken photochromer Reaktionen sehr häufig zum Einsatz kommen gilt dies für die NMR-Spektroskopie nur eingeschränkt, da a) die NMR-Spektroskopie nicht direkt zur Bestimmung optischer Eigenschaften genutzt werden kann und b) eine Belichtung einer NMR-Proben apparativ schwieriger ist als bei optischen Spektroskopie-Methoden. Der Aufwand, der zur Untersuchung von photochemischen Reaktionen mit *in situ* Belichtung notwendig ist, lässt sich aber leicht durch die erzielbaren Ergebnisse rechtfertigen. So konnte die *in situ* Belichtungs-NMR beispielsweise von Stehle *et al.*^[35] sowie Becker-Baldus *et al.*^[36] zur Untersuchung der Relaxation von Rhodopsinen nach der photochemischen Anregung bzw. der Struktur der photoaktiven Zone des Kanalrhodopsin-2 erfolgreich genutzt werden. Ein komplementärer Einsatz von optischer Spektroskopie und der NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von photochemischen Reaktionen nutzt die Vorteile beider Methoden, sodass ein möglichst vollständiges Bild der an der Reaktion beteiligten Spezies und der Zeitskalen erhalten werden kann.

In den folgenden Abschnitten werden daher zunächst die physikalischen Grundlagen photochemischer (organischer) Reaktionen erläutert und grundlegende photochemische Reaktionen organischer Moleküle dargelegt. Weiterführend werden photochrome Systeme, wie Spiropyrane und Azobenzole, detailliert vorgestellt und Modelle zur Beschreibung photochemischer Reaktionskinetiken präsentiert. Weiterhin wird der Einsatz der NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von chemischen Reaktionen und zur Messung von Reaktionskinetiken (photo-) chemischer Reaktionen aufgezeigt.

2. Stand der Forschung

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Grundlagen können in der entsprechenden Fachliteratur zur organischen Photochemie^[37-38], physikalischen Chemie^[39] und Spektroskopie^[40] nachgeschlagen werden. Auch die Lektüre entsprechender Review-Artikel sei empfohlen.^[41-42]

2.1. Photochemische Reaktionen

Eine photochemische Reaktion unterscheidet sich von einer thermischen Reaktion insofern, als dass Licht ein essentieller Bestandteil der Reaktion ist. Mechanismen thermischer Reaktionen sind durch Übergangszustände und (meta-)stabile Intermediate definiert. Damit ein Molekül A mit einem Molekül B zu einem Molekül C reagiert, muss die Energie (Translations-, Vibrations- und Rotationsenergie) der Moleküle A und B hoch genug sein, damit bei einem Zusammentreffen der entsprechende Übergangszustand entstehen kann. In der Regel ist für ein Ensemble von Teilchen die thermische Energie über die Boltzmann-Verteilung definiert. Im Vergleich dazu ist für photochemische Reaktionen die thermische Energie eines Moleküls zunächst vernachlässigbar, die für die Reaktion notwendige Energie wird durch das beteiligte Licht beigesteuert.

2.1.1. Photophysikalische Grundlagen

Das Verständnis von organischen photochemischen Reaktionen, setzt zunächst als Grundlage das Verständnis einiger physikalischer Prozesse voraus. Wie zuvor erläutert, interagieren bei einer photochemischen Reaktion Photonen und Moleküle miteinander, sodass dem Molekül Energie zugeführt wird. Dieser Prozess wird Absorption genannt. Durch die Absorption des Photons wird das Molekül aus seinem elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand versetzt. Damit eine solche Wechselwirkung zwischen einem Photon und einem Molekül möglich ist, muss die Energie E des Photons (Gleichung 2-1), durch das Molekül vollständig aufgenommen werden. Die Energie des Photons ist durch dessen Frequenz ν und das Planck'sche Wirkungsquantum h bzw. durch die Lichtgeschwindigkeit c und die Wellenlänge λ definiert.

$$E_{\text{Photon}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = \Delta E_{\text{Übergang}} \quad (2-1)$$

Die innere Energie eines Atoms (oder Moleküls) kann nur diskrete Werte annehmen. Jedoch sind nicht alle beliebigen Übergänge zu beobachten, welche die Bedingung in Gleichung 2-1 erfüllen. Da Photonen Bosonen mit einem Spin von $S=1$ sind und bei der Absorption des Photons durch ein Atom der Gesamtdrehimpuls J erhalten werden muss, sind nur solche Übergänge erlaubt, bei denen sich der Gesamtbahndrehimpuls L durch eine Änderung des Bahndrehimpulses l des angeregten Elektrons verändert.^[39] Für leichte Atome gilt diese Auswahlregel von $\Delta S=0$, $\Delta J=0;\pm 1$ und $\Delta L=0;\pm 1$ (mit $\Delta l=\pm 1$) streng, für schwere Atome kann es zu Spin-Bahn-Kopplung kommen, sodass auch Übergängen mit $\Delta S=0 \pm 1$ schwach erlaubt sind und es zur sogenannten Interkombination (engl. *Intersysteme Crossing*) kommt.

Dabei ist es möglich, dass die Gesamtspin-Quantenzahl S des angeregten Zustands unterschiedliche Werte annehmen kann. Im Falle, dass alle Spins antiparallel sind, liegt ein Singulett-Zustand mit $S=0$ vor. Bei zwei parallel vorliegenden Spins ($S=1$) wird von einem Triplettzustand gesprochen.

Für Moleküle gelten weitere Auswahlregeln, die mit der Veränderung der Symmetrie der Wellenfunktion während des Übergangs zusammenhängen. Die systematische Beschreibung der Symmetrie kann mittels der Gruppentheorie erfolgen. Ob ein Übergang erlaubt oder verboten ist, hat keinen Einfluss, ob dieser tatsächlich beobachtet oder nicht beobachtet wird, sondern hat vielmehr einen Einfluss auf die Übergangswahrscheinlichkeit und damit die Größe der beobachteten Absorptionskoeffizienten. In organischen Molekülen können Valenzelektronen in σ - (z.B. C-H oder C-C) und π -Bindungen (C=C oder C=O) sowie nicht-bindende (n) Elektronenpaare (z.B. freie Elektronenpaare in Aminen oder Alkoholen) vorliegen. Daher sind bei Vorhandensein entsprechender funktioneller Gruppen fünf verschiedene elektronische Übergänge in organischen Molekülen möglich (Abbildung 2-1). Die Anregung der beschriebenen Übergänge führt in organischen Molekülen zu einer Vielzahl verschiedener photochemischer Reaktionen und Umlagerungen, die in den folgenden Kapiteln (2.2 und 2.3) beschrieben werden. Für kleine organische Moleküle wird häufig auf gruppentheoretische Symmetriedeskriptoren zur korrekten Beschreibung des beteiligten Grundzustands und des angeregten Zustands verzichtet. Der elektronische Grundzustand (in der Regel ein Singulettzustand) wird einfach als S_0 bezeichnet. Der erste elektronisch angeregte Zustand mit $S=0$ wird S_1 und der erste elektronisch angeregte Zustand mit $S=1$ wird T_1 genannt. Der Triplettzustand liegt energetisch unterhalb des Singulettzustandes. Für die Reaktivität organischer Moleküle ist dies insofern von Relevanz, als dass Triplettzustände eine deutlich größere mittlere Lebenszeit aufweisen als Singulettzustände. Ein Jabłoński-Diagramm veranschaulicht die möglichen Übergänge der Valenzelektronen sowie die potentiell ablaufenden Relaxations-Pfade (Abbildung 2-2 links). In Absorptionsspektren von vielatomigen Molekülen gemessen in Lösungen werden in der Regel keine diskreten Absorptions-Linien sondern breite Absorptionsbanden gefunden (Abbildung 2-2 rechts). Dies ist auf die Besetzung verschiedener Schwingungsniveaus zurückzuführen, die energetisch sehr nahe beieinander liegen, sodass keine Schwingungsfineinstruktur aufgelöst werden kann.^[43]

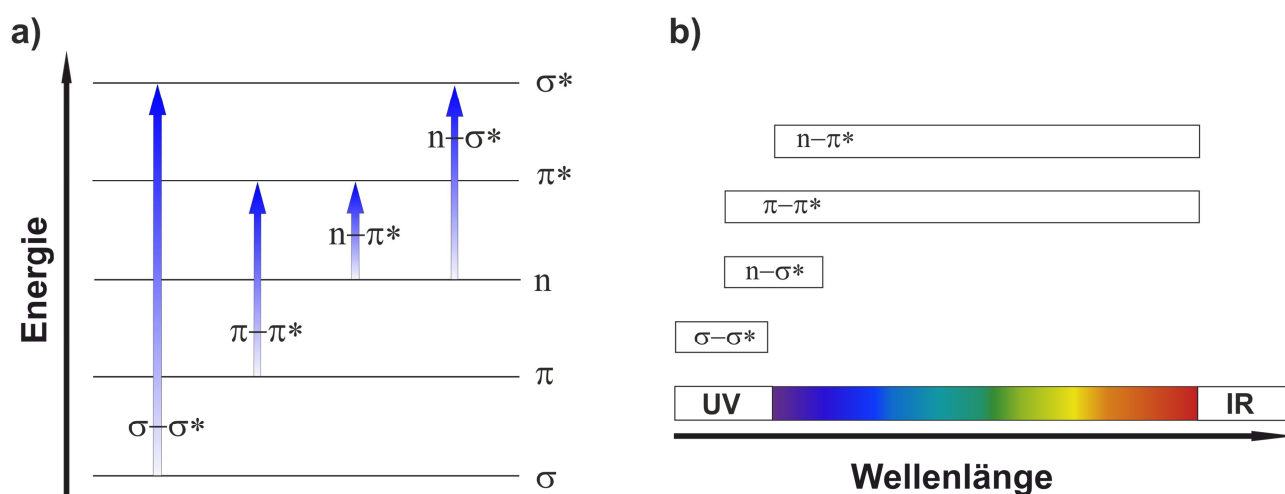


Abbildung 2-1: a) relative Energien von Valenzelektronen in organischen Verbindungen und mögliche elektronische Übergänge. b) Absorptionswellenlängenbereiche der in a) gezeigten elektronischen Übergänge.

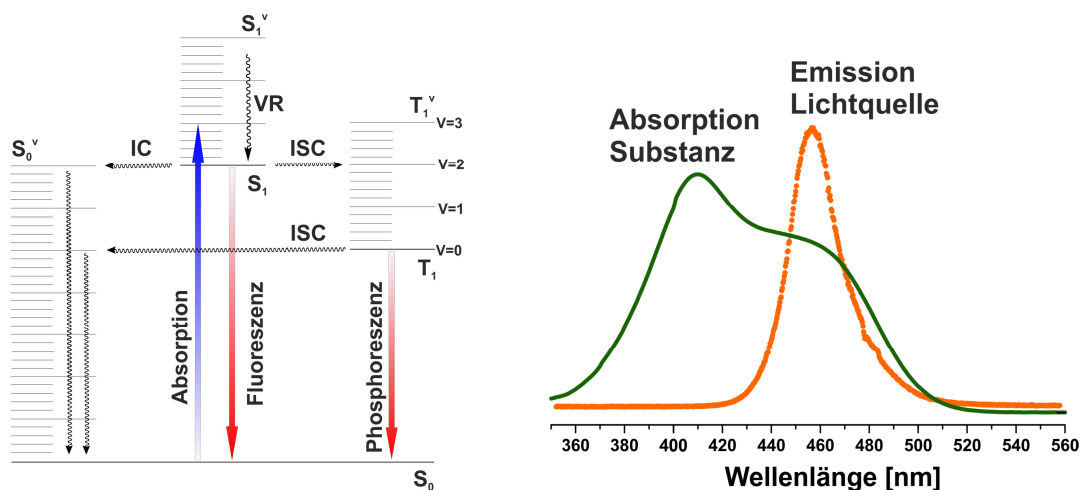


Abbildung 2-2: Links: Jablonski-Termschema mit Absorption von Licht (blauer Pfeil), strahlungsloser Relaxation über innere Umwandlung (IC), vibronische Relaxation (VR) und Interkombination (ISC) (geschlängelte Pfeile) sowie Fluoreszenz und Phosphoreszenz (rote Pfeile) [in Anlehnung an ^[37]]. Die Darstellung mit äquidistanten Energieniveaus der Schwingungszustände entspricht nicht der realen Verteilung solcher Zustände in Molekülen und wird nur der Anschaulichkeit halber so dargestellt. Rechts: Darstellung eines Absorptionsspektrums einer organischen Verbindung im nahen UV und sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (grün) und Emissionsspektrum einer Lichtquelle (orange), welche zur Anregung des Moleküls geeignet wäre.

Elektronisch angeregte Zustände sind thermodynamisch nicht stabil, sodass ein angeregtes Molekül in seinen Grundzustand relaxiert. Dies kann unter Emission von Licht oder strahlungslos erfolgen. Die strahlungslose Relaxation umfasst:

- 1) vibronische Relaxation (VR): vom angeregten Molekül dissipiert Energie an Moleküle in der Umgebung, indem deren niedrig liegende Rotations- oder Schwingungszustände angeregt werden.
- 2) Innere Umwandlung (engl. *Internal Conversion* IC): ein elektronisch angeregter Zustand (S_1) wandelt sich in einen angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes (S_0), unter Erhalt der Multiplizität, um.
- 3) Interkombination (engl. *Intersystem Crossing* ISC): ein angeregter elektronischer Zustand wandelt sich, unter Wechsel der Multiplizität, also von einem Singulett (S_1) in ein Triplett (T_1) Zustand oder umgekehrt, um.

Die strahlende Desaktivierung (Lumineszenz), umfasst zwei Prozesse:

- 1) Fluoreszenz: ein angeregter Singulett-Zustand (S_1) relaxiert durch Emission über einen spinerlaubten Übergang in den elektronischen Grundzustand (S_0).
- 2) Phosphoreszenz: ein angeregter Triplett-Zustand (T_1) relaxiert durch Emission über einen spinverbotenen Übergang in den elektronischen Grundzustand (S_0).

Die dargestellten Relaxationspfade führen alle in den Grundzustand der Spezies zurück, welche zuvor angeregt wurde. Es ist aber auch möglich, dass die Anregung zu einer Reaktion führt, sodass nach Relaxation nicht der Ausgangsstoff erhalten wird. Dies können beispielsweise Dissoziationsreaktionen sein.^[37] Für zweiatomige Moleküle lässt sich die potentielle Energie in

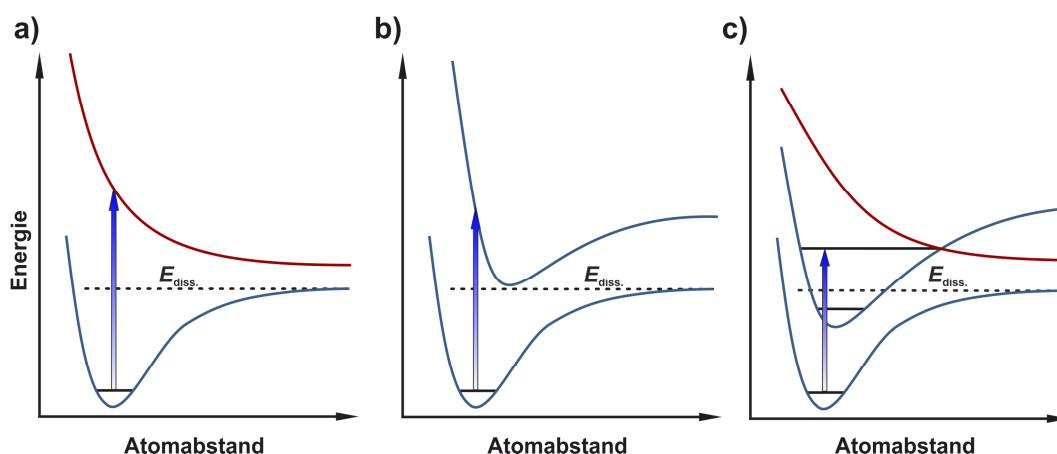


Abbildung 2-3: Modelle zur Beschreibung der Photodissoziation eines zweiatomigen Moleküls über a) Anregung in einen repulsiven Zustand, b) einen gebundenen Zustand, dessen Energie größer als die Dissoziationsenergie des Grundzustandes ist sowie c) Prädissoziation genannter Prozess, bei dem aus dem gebundenen Zustand die Umwandlung in einen ungebundenen repulsiven Zustand auftritt [in Anlehnung an ^[37]].

Abhängigkeit vom Atomabstand durch eine Potentialkurve darstellen. Die Photodissoziation eines solchen Moleküls kann über verschiedene Prozesse ablaufen. Zum einen kann die Anregung des Moleküls in einen ungebundenen repulsiven Zustand führen, sodass das Moleküle dissoziiert (Abbildung 2-3 a). Zum anderen kann die Anregung in einen gebundenen Zustand führen (Abbildung 2-3 b), dessen Energie größer als die Dissoziationsenergie des Grundzustandes ist, sodass nach innerer Umwandlung in einen schwingungsangeregten Zustand die Dissoziation stattfindet. Auch die Anregung in einen gebundenen Zustand mit einer Energie kleiner der Dissoziationsenergie des Grundzustandes, kann zu einer Dissoziation führen, falls die Potentialkurve des angeregten gebundenen Zustandes durch eine Potentialkurve ohne lokales Minimum, also die eines repulsiven Zustandes, gekreuzt wird (Abbildung 2-3 c).

Für komplexere Moleküle (mehr als zwei Atomen) und beliebige Photoreaktionen, können keine einfachen Potentialkurven verwendet werden, sondern zur Beschreibung der Energie als Funktion mehrerer Atomabstände werden mehrdimensionale Potentialhyperflächen genutzt. Die relevante Reaktionskoordinate kann nun, wie beim zweiatomigen Molekül, ebenfalls ein Atomabstand aber auch z.B. ein Bindungswinkel oder eine Kombination mehrerer Parameter sein. Zur vereinfachten Darstellung von Reaktionen komplexer Moleküle werden häufig Schnitte aus Potentialhyperflächen gezeigt.

Photochemische Reaktionen können in vier Kategorien, wie von Förster vorgeschlagen, eingeteilt werden (Abbildung 2-4).^[44] Bei der „hot ground state“ Reaktion, wird das Molekül aus seinem elektronisch angeregten Zustand durch innere Umwandlung (IC) oder Interkombination (ISC) in einen schwingungsangeregten elektronischen Grundzustand versetzt (Abbildung 2-4 a). Da die Reaktion zu B in diesem Fall eine Konkurrenz zur Relaxation über Vibration in den Grundzustand A darstellt, der über eine Interaktion mit Molekülen in der Umgebung stattfindet, wird dieser Mechanismus in Lösung selten beobachtet. Bei der diabatischen Reaktion bewegt sich das angeregte Molekül aus dem elektronisch angeregten Zustand A* entlang der Reaktionskoordinate zum angeregten Zustand B* und relaxiert aus diesem Zustand in den Grundzustand des Produktes B (Abbildung 2-4 b). Die gesamte Reaktion findet also auf der Potentialfläche des angeregten Zustandes statt. Solche Reaktionen treten häufig für Triplett Zustände auf, da die Zeitskala der

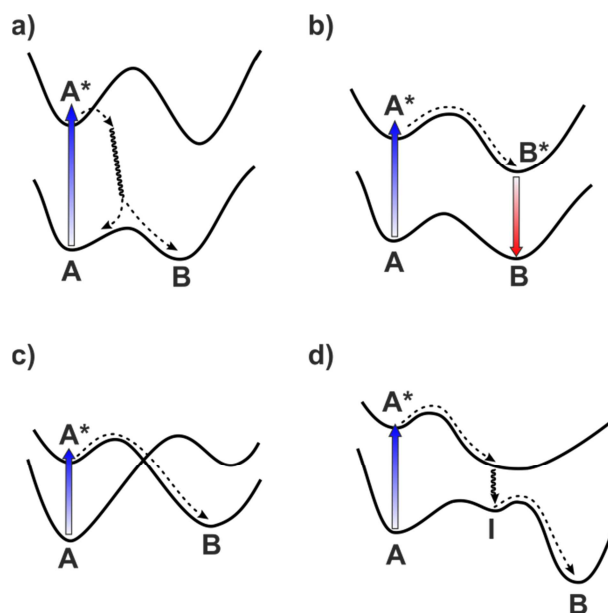


Abbildung 2-4: Reaktionsmechanismen photochemischer Reaktionen. a) „Hot ground state“ Reaktion zum Produkt B, b) Adiabatische Reaktion der angeregten Spezies A* zur angeregten Spezies B* mit anschließender radiativer oder nicht radiativer Relaxation zum Produkt B, c) Diabatischer Verlauf vom angeregten Zustand A* direkt zum Produkt B und d) Verlauf über ein Intermediat I. [In Anlehnung an ^[38]]

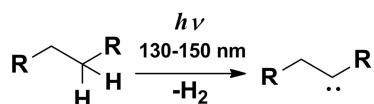
konkurrierenden Relaxationspfade langsam ist und so die strukturelle Änderung des Moleküls auf der Potentialhyperfläche erfolgen kann. Diabatische Reaktionen können auch für Singulett-Zustände auftreten, wenn die für die Reaktion notwendigen strukturellen Änderungen klein sind und/oder niedrige Energiebarrieren aufweisen. Bei adiabatischen Reaktionsverläufen kreuzen sich die Potentialhyperflächen von angeregtem Zustand und Grundzustand, sodass der angeregte Zustand A* direkt zum Grundzustand des Produkts B reagiert (Abbildung 2-4 c). Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass sich die angeregte Spezies A* entlang der Potentialhyperfläche bewegt, dann in einen intermediären Zustand relaxiert und thermisch zum Produkt B reagiert (Abbildung 2-4 d).

2.2. Grundlegende photochemische Reaktionen organischer Moleküle

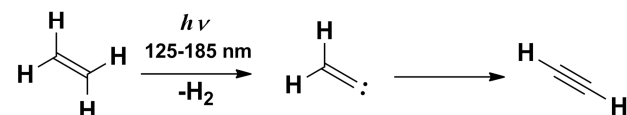
2.2.1. Photodissoziation, Photoisomerisierung und Umlagerungen

Die Anregung im tiefen UV-Bereich (130 bis 200 nm) kann zu $\sigma\text{-}\sigma^*$ Übergängen und zur Dissoziation von z.B. C-H Einfachbindungen führen (Schema 2-1 a). In nicht konjugierten Alkenen können auch nach Anregung von $\pi\text{-}\pi^*$ Übergängen im Bereich von 100 bis 200 nm C-H Einfachbindungen dissoziieren (Schema 2-1 b). Da die durchschnittliche Dissoziationsenergie von C-C Einfachbindungen kleiner als die einer C-H Einfachbindung ist, ist die notwendige Anregungsenergie für eine C-C Bindungsdissoziation ebenfalls niedriger. Daher ist die Wellenlänge der für die Dissoziation notwendigen Strahlung größer. Die Norrish Typ I genannte C-C Bindungsdissoziation zwischen C_α und Carbonylkohlenstoff in Ketonen wird beispielsweise durch $\pi\text{-}\pi^*$ bzw. $n\text{-}\pi^*$ Übergänge (200 bis 300 nm) der C=O Bindung verursacht (Schema 2-1 c). Auch $n\text{-}\sigma^*$ Übergänge können zu Bindungsdissoziationen führen. Dies wird z.B. für halogenorganische Verbindungen wie Iodmethan beobachtet (Schema 2-1 d). Neben Bindungsdissoziationsreaktionen werden oft auch E/Z-Isomerisationsreaktionen von Doppelbindungen nach Absorption von

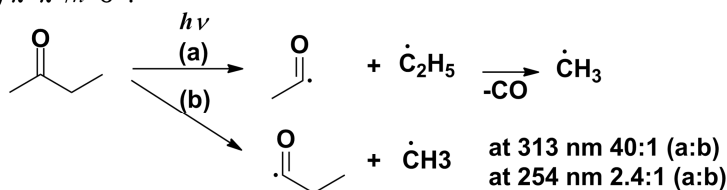
a) $\sigma-\sigma^*$:



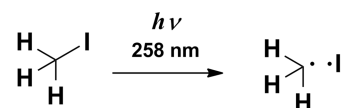
b) $\pi-\pi^*$:



c) $\pi-\pi^*/n-\sigma^*$:

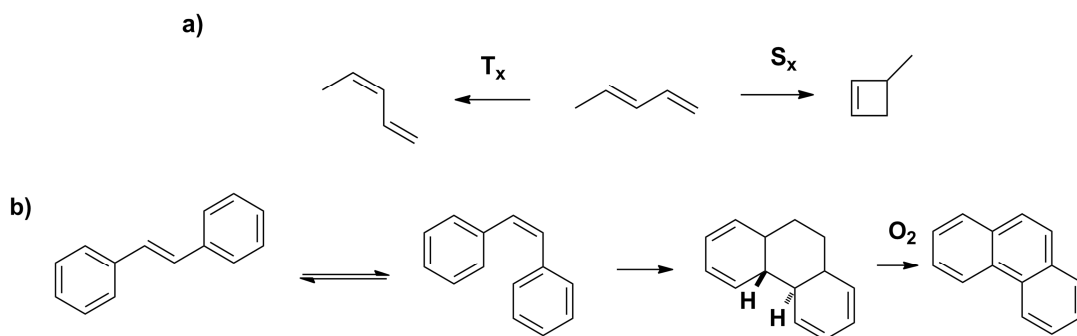


d) $n-\sigma^*$:



Schema 2-1: Photodissoziationsreaktionen in organischen Molekülen, die durch Bestrahlung mit UV-Licht induziert werden können.^[37]

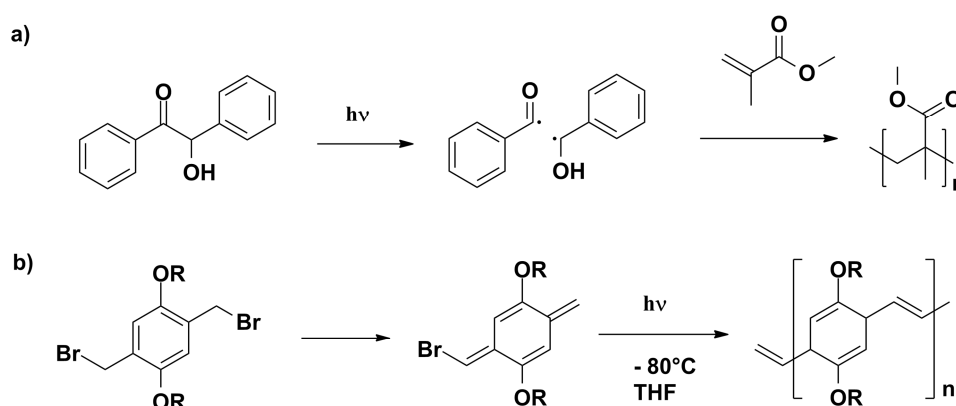
Photonen beobachtet. Der energetisch niedrigste angeregte Zustand in Ethen und dessen Derivaten ist in der Regel durch einen $\pi-\pi^*$ Übergang verursacht, bei dem ein Elektron aus dem höchsten besetzten Orbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Orbital (LUMO) angeregt wird. Im angeregten Zustand ist die effektive Bindungsordnung erniedrigt und die eingeschränkte Rotierbarkeit der C-C Bindung ist aufgehoben. Daher kommt es bei photochemischen Reaktionen von Polyenen häufig zur Doppelbindungs-Isomerisierung (*E/Z*) und/oder zu electrocyclischen Ringschlussreaktionen (Schema 2-2).



Schema 2-2: Beispiele für photochemisch induzierte Doppelbindungs-Isomerisierungen und electrocyclische Ringschlussreaktionen. a) Photochemische Umwandlung von *E*-1,3-Pentadien über eine electrocyclische Ringschlussreaktion, welche über einen Singulett-Zustand zu einem Methylcyclobutan verläuft und eine Isomerisierungsreaktion, welche über einen Triplett-Zustand zum *Z*-1,3-Pentadien verläuft. b) Photochemische *E-Z*-Isomerisierung von *E*-Stilben zum *Z*-Stilben mit konsekutiver electrocyclischer Ringschlussreaktion. In Anwesenheit von Sauerstoff erfolgt die Oxidation zum Phenanthren.

2.2.2. Photopolymerisation

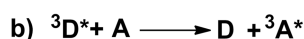
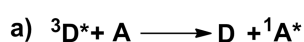
Die weiter oben erläuterten Dissoziationsreaktionen können, in Anwesenheit polymerisierbarer Verbindungen, auch zur Initiierung von Polymerisationsreaktionen genutzt werden.^[45] So erfahren Benzoin durch Belichtung eine homolytische C-C Bindungsdissoziation zwischen C_α und Carbonylkohlenstoff (Norrish Typ I Reaktion, siehe oben), sodass die Polymerisation vinylicher Monomere, wie Methacrylsäuremethylester, initiiert werden kann (Schema 2-3 a).^[46] Auch Polymerisationen mit komplizierteren Reaktionsnetzwerken können photoinduziert ablaufen. Kuch *et al.* berichten beispielsweise von einer lichtinduzierten Polymerisation eines Poly(*para*-phenylenvinylens) (PPVs) über die Gilch-Precursor-Route. Die Photopolymerisation findet bei Temperaturen statt, bei denen keine thermische Polymerisation beobachtet werden kann (Schema 2-3 b).^[47]



Schema 2-3: a) Radiakalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester initiiert durch die homolytische Spaltung von Benzoin über eine Norrish Typ I Reaktion. b) Photoinitierte Reaktion eines *para*-Chinodimethans, erzeugt aus einem Prämonomer, zum Alkoxy-Poly(*para*-Phenylenvinylens).

2.2.3. Farbstoff sensibilisierte Reaktionen

Die in Schema 2-1 gezeigten Reaktionen des *E*-1,3-Butadiens führen zu zwei sehr unterschiedlichen Produkten. Die *E*-*Z*-Isomerisierung findet im Unterschied zur elektrocyclischen Ringschlussreaktion statt, wenn der angeregte Zustand ein Triplett-Zustand ist. Im Fall des *E*-1,3-Butadiens wird dies durch eine sogenannte farbstoffsensibilisierte (engl. *Dye Sensitized*) Reaktion verursacht.^[37] Hierbei absorbiert der Farbstoff bei der eingestrahnten Wellenlänge und erzeugt den angeregten Zustand des eigentlichen Reaktanten durch intermolekulare Wechselwirkung (Schema 2-4). Hierbei werden zwei Fälle beobachtet: Im ersten Fall regt der Farbstoff im angeregten Triplett-Zustand den Akzeptor in einen Singulett-Zustand an. Im zweiten Fall wird der Akzeptor in einen Triplett-Zustand angeregt. Dies wird u. A. für die Effizienzsteigerung in Photovoltaikzellen eingesetzt.^[48-49]



Schema 2-4: Energieübertragung von einem Donor D (Farbstoff) auf einen Akzeptor A (Reaktant) über a) Triplett-Singulett oder b) Triplett-Triplett Energie Transfer.

Durch dieses Prinzip können auch Reaktionen photoinduziert werden, bei denen keines der Edukte eine starke Lichtabsorption aufweist oder es kann bei Wellenlängen bestrahlt werden, bei denen weniger Nebenreaktionen stattfinden. Das Prinzip der Farbstoffsensibilisierung wird häufig für Polymerisationen oder katalytische Reaktionen angewendet. Eine Übersicht über die Vielzahl an bekannten Farbstoffe und deren Einsatz für radikalische oder ionische Polymerisationen können in entsprechenden Lehrbüchern^[50-51] oder Review-Artikeln^[52] gefunden werden. So können beispielsweise in Anwesenheit von Methylenblau (Abbildung 2-5) in Wasser Acrylamidpolymere durch Belichtung synthetisiert werden.^[53] Die Belichtung erfolgt im Wellenlängenbereich größer 500 nm, also mit rotem Licht. Acrylamid selbst absorbiert ausschließlich im UV-Bereich. Auch der Farbstoff Eosin Y (Abbildung 2-5) kann für Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden.^[54-56] Häufig wird bei Polymerisationen zusätzlich zum Farbstoff ein Coinitiator zugesetzt. Der angeregte Farbstoff führt zur Ausbildung eines Radikals am Coinitiator, welches das vorliegende Monomer zur Polymerisation bringt. Eine Farbstoffvermittelte Polymerisation kann auch zur Modifikation von Oberflächen genutzt werden. Hierbei können auch Oberfläche-Plasmonen zur Initiierung der Polymerisation dienen.^[57-59] Im Vergleich zur Photolithographie^[60] unterliegen Oberflächen-Plasmonen nicht dem Abbe-Limit^[61], sodass die Hoffnung besteht Strukturen auf der Nanometerskala erzeugen zu können. Durch die exponentiell abfallende Intensität des Plasmonfelds mit der Eindringtiefe, lässt erhofft, dass die Initiierung einer Polymerisation durch das Plasmon zu einem Gradienten der Polymerkettenlänge führt. Könnte ein solcher Gradient beispielsweise in porösen Materialien erzeugt werden, so wird erhofft, dass die Stofftransporteigenschaften gezielt beeinflusst werden können. In diesem Zusammenhang konnten Herzog *et al.* unter Verwendung von Methylenblau, 4,5-Dibromfluorescein und 2-Chlorthioxanthon durch Belichtung bei jeweils verschiedenen Wellenlängen im sichtbaren Bereich des Spektrums Polyelektrolytmembranen in mesoporösen Silicafilmen erzeugen.^[62] Durch die Verwendung von oberflächengebundenem 3-[Bis-(2-hydroxyethyl)-amino]-propyl-triethoxysilan als Koinitiator, kann die Polymerisation von 2-(Dimethylamino)ethyl-methacrylat (DMAEMA) und zwei weiteren Methacrylaten in mesoporösen Poren erfolgen.^[62] Das System Methylenblau und DMAEMA konnte auch erfolgreich mittels Oberflächenplasmonen initiiert werden. Neben der Verwendung für lichtinitiierte radikalische Polymerisationen findet die Farbstoffsensibilisierung auch Anwendung in katalytischen Prozessen. So können z.B. Polynorbornene durch eine lichtinduzierte metallfreie ringöffnende Metathesereaktion erzeugt werden, wie von Ogawa *et al.* gezeigt (Schema 2-5 a)).^[63] Die Bestrahlung mit blauem Licht regt dabei den Farbstoff (Schema 2-5 b)) an und führt nach

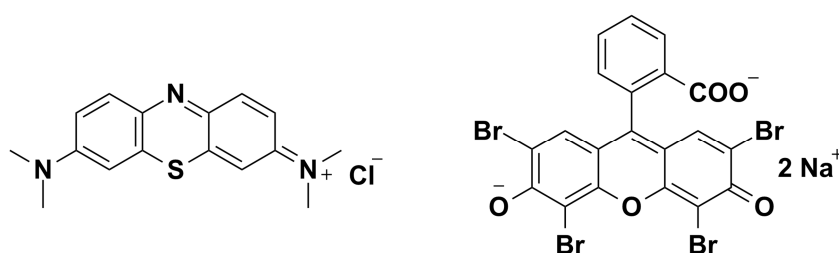
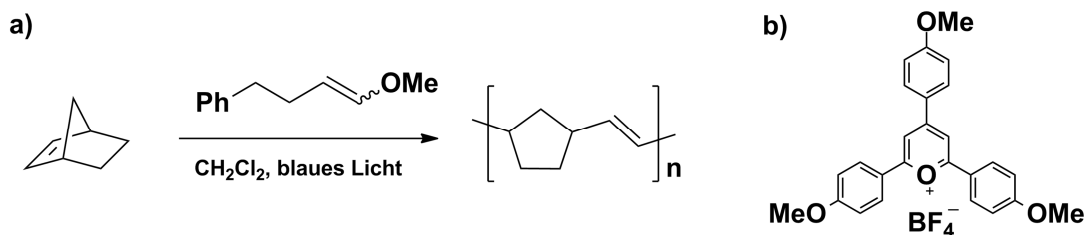


Abbildung 2-5: Strukturen der häufig zur Farbstoffsensibilisierung eingesetzten Farbstoffe Methylenblau (links) und Eosin Y (rechts).



Schema 2-5: a) Licht initiierte ringöffnende Methathesepolymerisation von Norbornen zum Polynorbornen. b) Struktur des Farbstoffs 2,4,6-Tris(4-methoxyphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat.

Redoxreaktion zwischen Farbstoff und einem allylischen Koinitiator zur Erzeugung von radikal-kationischen Intermediaten des Koinitiators. Diese reagieren unter Ringöffnung mit dem Monomer Norbornen.

Generell finden Photoredox-Prozesse eine sehr hohes Interesse^[64], da z.B. Sonnenlicht als regenerative Energiequelle eingesetzt werden kann.^[65]

Neben der Nutzung photochemischer Reaktionen für die organische Synthese, besteht ein ebenso großes Interesse an der Verwendung reversibler photochemischer Reaktionen für die Herstellung von *stimuli responsiven* Materialien. Die in solchen Materialien verwendeten Verbindungen zeigen in der Regel reversible photochemische Reaktionen. In diese Kategorie fallen auch Verbindungen, welche photochrome Eigenschaften aufweisen. Diese werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2.3. Photochromie

Photochromie (Zusammensetzung des altgriechischen *photos* = Licht und *chroma* = Farbe) beschreibt die reversible Veränderung der Farbe einer Verbindung bei Belichtung.^[66-67] Genauer gesagt beschreibt Photochromie die reversible Transformation einer Spezies A durch elektromagnetische Strahlung in eine (meta-)stabile Spezies B, welche ein von A verschiedenes Absorptionsspektrum aufweist (Abbildung 2-6). Eine genauere Klassifizierung erfolgt über die Richtung der Farbänderung. Ist die Absorptionswellenlänge der (meta-)stabilen Spezies bathochrom(rot) –verschoben, so wird von positiver Photochromie gesprochen. Wird die Absorptionswellenlänge hypsochrom (blau)-verschoben, so wird von negativer oder inverser Photochromie gesprochen.

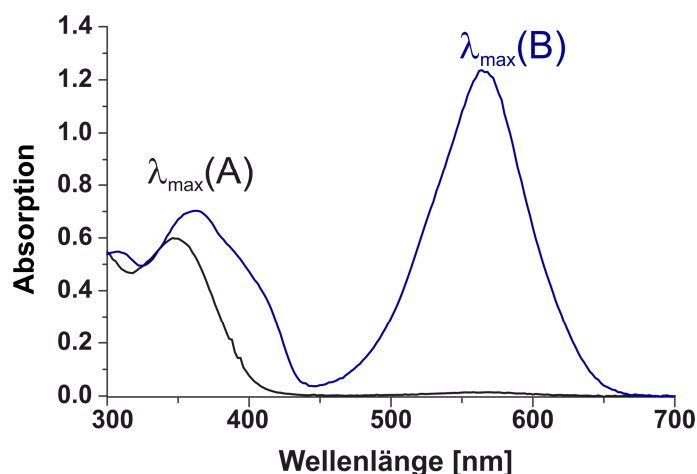


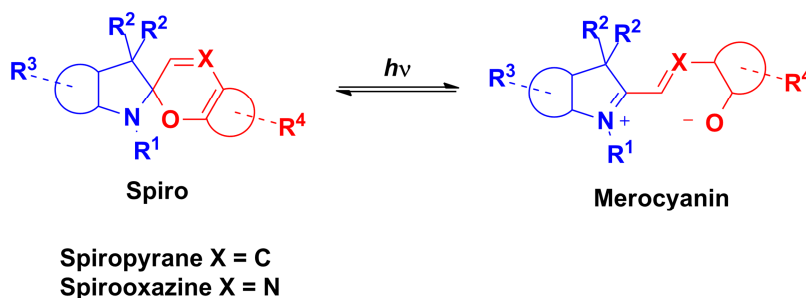
Abbildung 2-6: UV/Vis Absorptionsspektren der thermodynamisch stabilen Spezies A (schwarz) und des (meta-)stabilen Photoisomers B (blau), welches durch Belichtung der stabilen Spezies erzeugt wird.

Weiterhin werden photochrome Systeme nach deren Relaxationsmechanismus kategorisiert. Findet eine Rückreaktion thermisch statt, so wird das System als T-Typ bezeichnet. Systeme, die durch Belichtung, also durch eine photochemische Reaktion, relaxieren werden als P-Typ bezeichnet. Die Mechanismen müssen nicht zwangsweise streng getrennt auftreten, sondern können auch konkurrierend vorliegen.

Bei der Auswahl photochromer Systeme für z. B. *smart materials* sind neben den Farbänderung des Systems vor allem die damit in Verbindung stehenden physikalischen Eigenschaften, wie Dipolmoment, und die chemischen Eigenschaften, wie Konformation, von Interesse. Über diese molekularen Eigenschaften können auch die makroskopischen Eigenschaften eines Materials beeinflusst werden. Zwei sehr häufig verwendete Klassen von organischen photochromen Systemen sind Spiropyrane und -oxazine sowie Azobenzole. Diese werden daher in den nächsten beiden Abschnitten beschrieben.

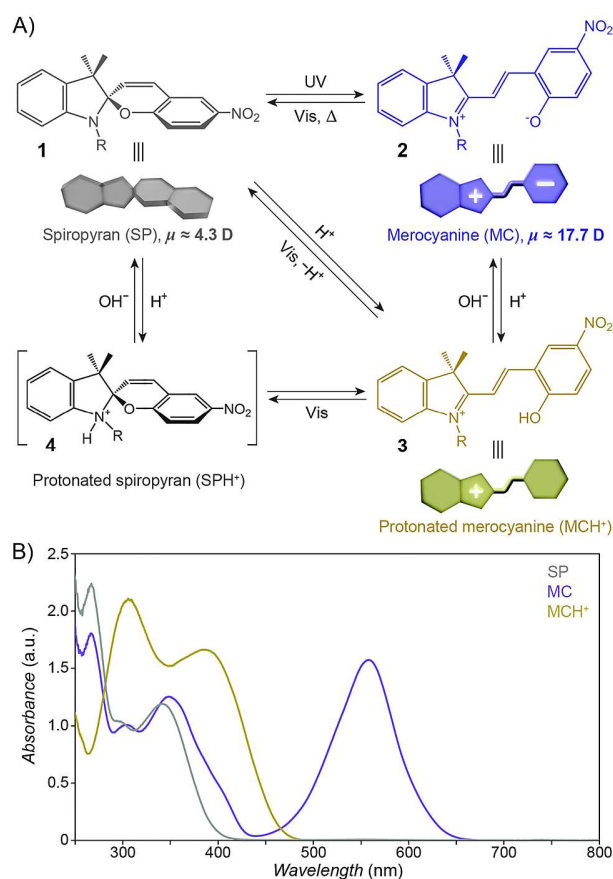
2.3.1. Spiropyrane und Spirooxazine

Spiropyrane und Spirooxazine sind polyzyklische Verbindungen, bei denen ein Chromen und ein Indolin über einen Spirokohlenstoff verbunden und stehen dadurch senkrecht zueinander. Die Photochromie solcher Verbindungen beruht auf einer ringöffnenden Reaktion der farblosen Spiroform zum offenen, planaren und farbigen Merocyanin (Schema 2-6).



Schema 2-6: Grundstrukturen von Spiropyranen und Spirooxazinen, aufgebaut aus Indolin-Motiv (blau) und Chromen-Motiv (rot), in der geschlossenen Spiro- und der offenen Merocyaninform.

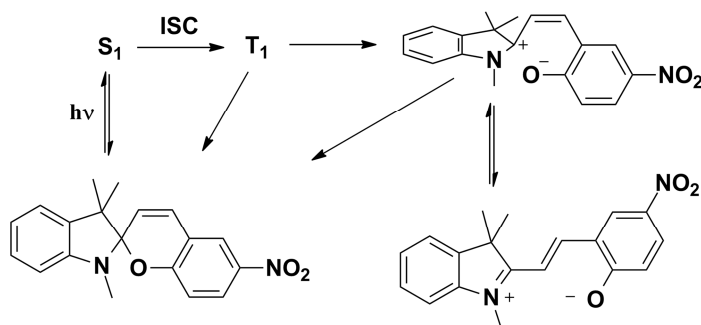
Die offene Form weist eine deutlich unterschiedliche Absorptionswellenlänge und Polarität auf, so dass sich Spiropyran-Merocyanin-Systeme sehr gut für funktionale Materialien eignen.^[68-71] Das Dipolmoment des 1',3',3'-Trimethyl-6-nitrospiro[chromene-2,2'-indolin]s ändert sich durch die Ringöffnung von $\mu \approx 4,3$ D auf $\mu = 17,7$ D (Schema 2-7 A).^[70] Für die Entwicklung von *stimuli responsiven* Materialien sind Spiropyrane und -oxazine gerade wegen dieser großen Änderung im Dipolmoment und den damit verbundenen Eigenschaften sowie der auftretenden Ladungstrennung im Molekül von großem Interesse. In der Gruppe Biesalski wurden so beispielsweise ein Copolymer aus Dimethylacrylamid, Benzophenon-Methacrylat und Spiropyran-Methacrylamid erzeugt und durch Photoquervernetzung über das Benzophenon an die Oberfläche angebunden.^[72] Durch das Spiropyran-Comonomer können dann die Oberflächeneigenschaften im trockenen oder gequollenen Zustand des Polymerfilms durch Bestrahlung mit UV-Licht (lokalisiert) beeinflusst werden. In der



Schema 2-7: a) Photo- und acidochrome Reaktion eines Nitrospiropyrans (SP) zum Merocyanin (MC) bzw. zur protonierten Form des Merocyanins (MCH⁺). b) UV/Vis Absorptionsspektren der gezeigten Spezies [Reproduziert aus ^[70] publiziert von der Royal Society of Chemistry]

Gruppe von Biesalski konnte weiterhin ein Spiropyran-funktionalisiertes Papier hergestellt werden, welches sich als UV-Dosimeter nutzen lässt.^[73] Durch Komplexierungsreaktionen des Merocyanins können Spiropyransysteme auch zur Detektion von Metallionen^[74] von Alkali-^[75], Erdalkali-^[76-78] und Übergangsmetallen^[75-76,79-84] sowie Lanthaniden^[76] verwendet werden.

In der Regel sind Spiropyrane und -oxazine photochrome Systeme des T-Typs, wobei häufig auch eine Ringschlussreaktion durch Belichtung bei der Absorptionswellenlänge der Merocyaninform auftritt, sodass auch eine Klassifizierung als P-Typ möglich ist. Die Absorptionsspektren von Spiropyranen und Merocyaninen sind durch π - π^* Übergänge dominiert, wobei die geschlossenen Spiroformen je nach Substitution im UV-Bereich absorbieren und daher farblos sind. Die offenen Merocyaninformen absorbieren wegen des größeren konjugierten Elektronensystems bathochrom verschoben, also im sichtbaren Bereich des Spektrums, sodass positive Photochromie vorliegt (Schema 2-7 B). In einzelnen Fällen kann die Photochromie auch invers vorliegen.^[85-86] Spiropyrane und -oxazine sind weiterhin solvato-, acido- und thermochrom. Dies bedeutet, dass die Absorptionswellenlänge der beteiligten Spezies auch durch das Lösungsmittel, den pH-Wert und die Temperatur bestimmt wird. In saurer Umgebung wird die Ringöffnung beispielsweise durch Protonierung am Sauerstoff induziert und als Produkt liegt das protonierte Merocyanin vor (Schema 2-7). Eine häufig verwendete Klasse, sind am Chromen nitrierte Spiropyrane, da diese eine sehr hohe Quantenausbeute der Ringöffnung bieten. Im Gegensatz zu nicht-nitrierten Spiropyranen^[87],



Schema 2-8: Photochrome Reaktion von Nitro-spiropyranen. Anregung durch Absorption eines Photons im UV-Bereich führt bei Nitrospiropyranen nach Interkombination zum Triplet-Zustand. Der Triplet-Zustand relaxiert unter Spaltung der C-O Bindung zu einem *cisoiden* Isomer, welches schnell thermisch zum stabilsten *transoiden* Isomer des Merocyanins reagiert.

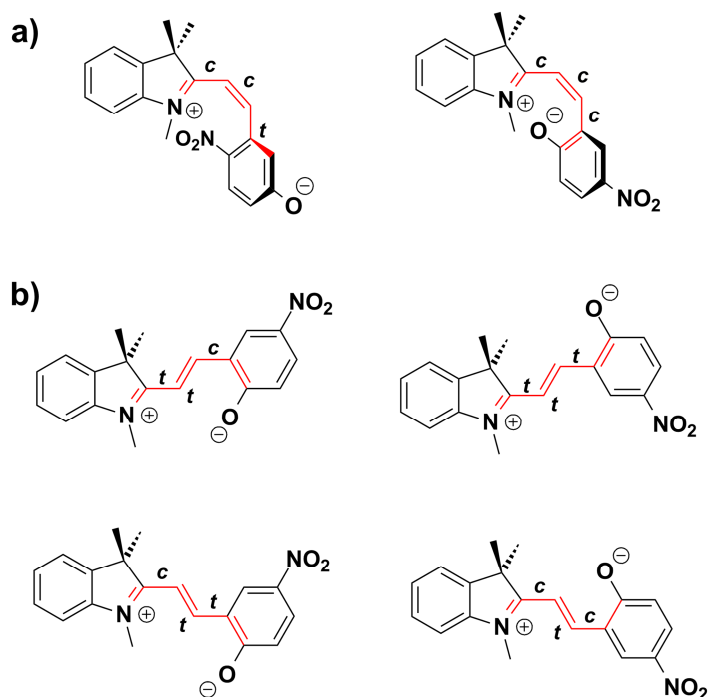


Abbildung 2-7: Konfigurationsisomere von Nitrospiropyranen. a) nicht planare *cisoiden* Isomere. b) planare *transoiden* Isomere.

findet die Bildung des Merocyanins über einen Triplet-Zustand des Spiropyrans statt^[88-90] (Schema 2-8). Im angeregten Triplet-Zustand kommt es zum Bruch der Bindung zwischen dem Spirokohlenstoff und dem Sauerstoff. Als transiente Spezies wird ein *cisoides* Isomer erhalten, welches strukturell dem Spiropyran noch sehr ähnlich ist.^[91] Dieses isomerisiert sehr schnell zu stabileren planaren *transoiden* Isomeren (Abbildung 2-7). Die thermische Rückreaktion von planaren Merocyaninen zurück zum Spiropyran muss über eine *cisoiden* Struktur verlaufen, da nur so ein Ringschluss erfolgen kann.^[92] Für Nitrospiropyrane werden je nach Lösemittel und Substitutionsmuster bei Raumtemperatur Halbwertszeiten von Minuten beobachtet. Die geschlossene und offene Form von Spiropyranen und -oxazinen unterscheiden sich nicht nur durch ihre elektronischen Absorptionsspektren sondern auch in ihren Vibrationsspektren, sodass die

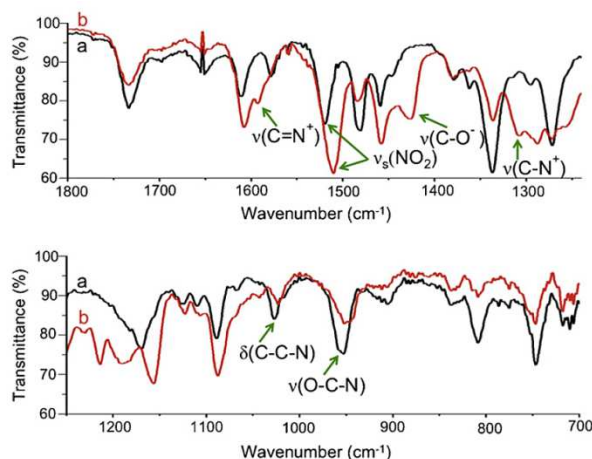


Abbildung 2-8: FT-IR Spektren eines Spiropyran funktionalisierten Norbornenmonomers a) vor und b) nach Belichtung mit UV-Licht [Reproduziert aus ^[93] mit Genehmigung von Elsevier].

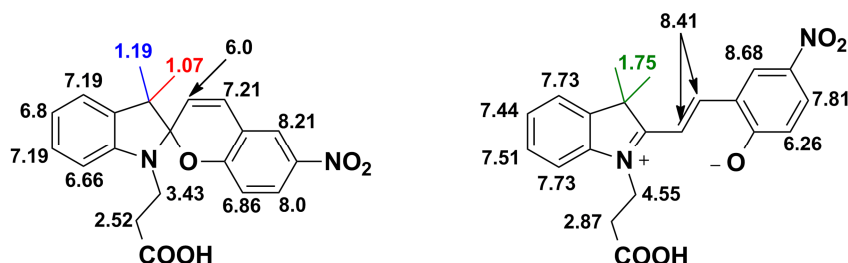
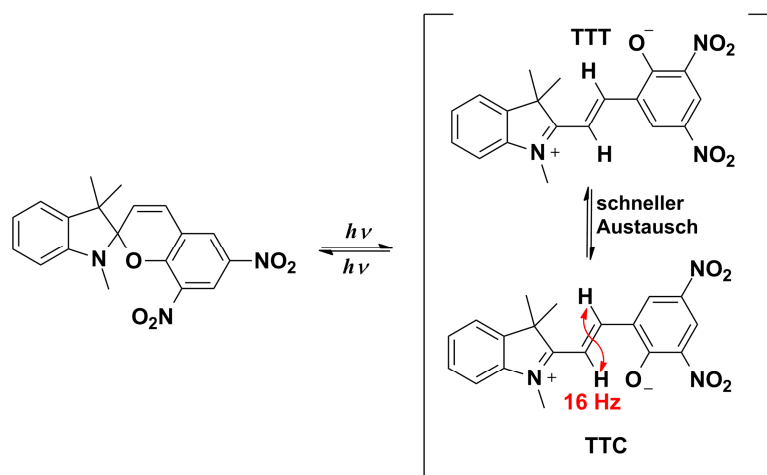


Abbildung 2-9: ¹H NMR Signalzuordnung eines Nitrospiropyrans mit den diastereotopen Methylgruppen an der 3 Position in rot und blau sowie ¹H NMR Signalzuordnung des korrespondierenden Merocyanins mit den isochronen Methylgruppen in grün in DMSO-*d*₆ bei 300 K [Daten entnommen aus ^[94-95]].

Photoisomere z.B. durch IR-^[96-99] oder Raman-Spektroskopie^[100-102] untersucht werden können. Auch die Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie ist möglich, wenngleich dies wegen der meist schnellen thermischen Relaxation des Merocyanins erschwert ist.^[94,103-104] Die ¹H-NMR-Spektren der geschlossenen und offenen Form unterscheiden sich maßgeblich. In der geschlossenen Form bildet der Spirokohlenstoff ein stereogenes Zentrum, sodass die beiden Methylgruppen an Position 3 diastereotop und nicht isochron sind. Im Merocyanin ist die Diastereotopie aufgehoben und es wird nur ein Signal beobachtet. Die chemische Verschiebung dieses Signal ist durch die stark veränderte Polarität des Merocyanins im Vergleich zum Spiropyran stark erhöht (Abbildung 2-9).^[103-104]

Für das 6,8-Dinitro BIPS (1',3',3'-trimethyl-6,8-dinitro-spiro-[2*H*-1-benzopyran-2,2'-indolin]) wird beobachtet, dass die offene Merocyaninform die thermodynamisch stabile Form ist und die geschlossene Spiroform durch Belichtung mit UV-Licht erhalten wird. Hobley *et al.* nutzen dies gezielt aus, um Isomerengleichgewichte der Merocyanine zu untersuchen. In der Regel zeigen die Doppelbindungsprotonen von Merocyaninen Kopplungskonstanten von ca. 16 Hz, sodass davon ausgegangen wird, dass die Doppelbindung in einer *trans* Konfiguration vorliegt.^[105] Die Konformation bezüglich der anderen Bindungen (siehe vorherige Seite) kann mittels NOESY Experimenten untersucht werden. Hobley *et al.* beschreiben einen schnellen Austausch zwischen TTT und TTC Isomer, wobei das TTC Isomer das Gleichgewicht dominiert. Obwohl in NOESY Spektren Kreuzsignale zwischen der Doppelbindung und einer Methylgruppe des Indolins gemessen



Schema 2-9: Strukturen des 6,8-Dinitro BIPS sowie des TTC und TTT Merocyanins die in schnellem Austausch miteinander stehen.^[106] Für die Doppelbindungsprotonen findet sich in DMSO eine $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante von 16 Hz.

werden, wird die Anwesenheit des CTC Isomers ausgeschlossen und das Auftreten des Kreuzsignals durch unzureichend gefilterte lang-reichweitige J_{HH} -Kopplung erklärt. Sie berichtet weiterhin, dass die Protonen der Doppelbindung von Merocyaninen in organischen Lösemitteln anfällig für Deuteriumaustausch sind, sodass in ^1H -NMR-Spektren a) eine Linienverbreiterung und b) mit voranschreitender Belichtungsdauer eine Abnahme der Signalintensität beobachtet werden kann.^[106]

2.3.2. Azobenzole

Das grundlegende Strukturmotiv von Azobenzolen ist die namesgebende Azogruppe, welche zwei aromatische Systeme verbindet (Abbildung 2-10 a), die in *trans* oder *cis* Stellung stehen können. Von der IUPAC wird statt der Deskriptoren *trans* und *cis* die Verwendung des *E/Z* Formalismus vorgeschlagen. Da aber auch in der neueren Literatur häufig von *trans*- und *cis*-Isomeren von Azobenzolen gesprochen wird und nur in sehr wenigen Fällen die *trans/cis* Nomenklatur uneindeutig ist, wird in dieser Arbeit für das Azobenzol und dessen Derivate der Deskriptor *trans* für das *E*-Isomer und *cis* für das *Z*-Isomer verwendet. Das in der Regel thermodynamisch stabilere Isomer ist das planare *trans* Isomer.

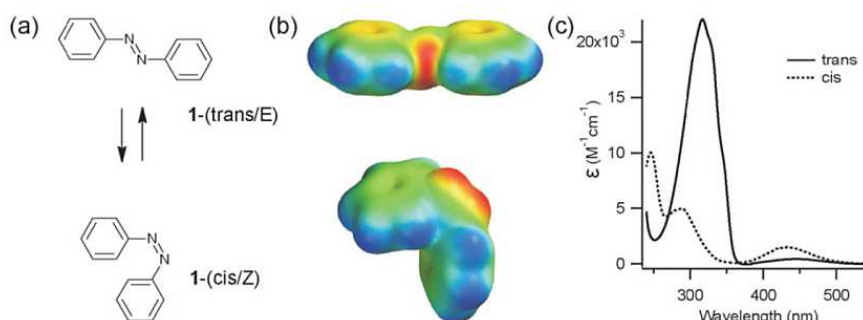


Abbildung 2-10: a) Reaktionsschema der photochemischen *trans-cis* Isomerisierung von Azobenzol, b) Elektronendichteverteilung in den beiden Photoisomeren und c) UV/Vis Absorptionsspektrum des *trans* und *cis* Isomers. [Reproduziert aus ^[107] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry]

Die Absorptionsspektren von *trans* Azobenzolen weisen starke $\pi\text{-}\pi^*$ Absorptionsbanden im UV-Bereich und weniger stark ausgeprägte $n\text{-}\pi^*$ Absorptionsbanden auf, welche im Vergleich zur $\pi\text{-}\pi^*$ Bande bathochrom verschoben sind. Selbige Übergänge werden auch für die *cis* Isomere beobachtet.^[108] In der Regel ist die $\pi\text{-}\pi^*$ Absorption des *cis* Isomers im Vergleich zum *trans* Isomer hypsochrom verschoben, da die Konjugation des π -Elektronensystems kleiner ist. Der Abstand der beiden Kohlenstoffe in *para*- Position verkürzt sich bei der *trans-cis* Isomerisierung um ca. 0,35 nm.^[109] Das Dipolmoment des nahezu planaren *trans* Isomers liegt nahe Null und erhöht sich bei Isomerisierung zum *cis* Isomer auf ca. 3 D.^[109] Sowohl die Längenänderung als auch die Änderung des Dipolmomentes machen Azobenzole für die Verwendung in *smart materials* interessant. Von Stoll *et al* wurde beispielsweise ein Azobenzolderivat vorgestellt, dessen metastabiles *E*-Isomer eine Nitroaldol-Reaktion katalysieren kann und durch Bestrahlung des stabilen *Z*-Isomer reversibel erzeugbar ist.^[110] Auch die Aktivität von Enzyme kann durch den Einbau von Azobenzol-motiven gesteuert werden.^[107,111] Wie von Horstmann *et al.* gezeigt wurde, können dazu beispielsweise Azobenzol-Alkylmaleinimide durch eine Michael-Addition an Cysteine angebunden und so die Aktivität einer Amidohydrolase gesteuert werden.^[112] In der Gruppe Lindhorst werden Kohlehydrat-substituierte als biokompatible photochrome Substanzen zur Funktionalisierung von Peptiden und Proteinen untersucht.^[113-114] Die Substitution, vor allem deren Effekte auf die Verteilung von Elektronendichten in den Aromaten, bestimmt maßgeblich die Lage der Absorptionsbanden sowie das photo- und thermodynamische Gleichgewicht der beiden Isomere.^[108] Daher erfolgt die Klassifizierung von Azobenzolen in drei Gruppen: Azobenzol-Typ, Aminoazobenzol-Typ und Pseudo-Stilben-Typ (Abbildung 2-11). Das *trans* Isomer des unsubstituierten Azobenzols lässt sich durch Belichtung mit UV-Licht effektiv in das *cis* Isomer umwandeln. Dieses isomerisiert bei Raumtemperatur so langsam zum *trans* Isomer zurück, dass die Isomere chromatographisch getrennt werden können.^[115] Eine photochemische *cis-trans*-Isomerisierung lässt sich durch Bestrahlen im Wellenlängenbereich der $n\text{-}\pi^*$ Absorption erreichen. Azobenzole dieses Typs sind daher eher dem P-Typ zuzuordnen. Die Einführung von elektronenschiebende Substituenten (Aminoazobenzol-Typ) wirkt sich vor allem auf die Absorptionswellenlänge der $\pi\text{-}\pi^*$ Absorptionsbanden aus während die $n\text{-}\pi^*$ Absorption nahezu unverändert bleibt. Für Azobenzole, welche in 4 und 4' Position mit elektronenziehenden Resten substituiert sind, kann dies sogar dazu führen, dass die $\pi\text{-}\pi^*$ Absorption zur $n\text{-}\pi^*$ Absorption bathochrom verschoben vorliegt.^[116] Neben der Absorptionswellenlänge beeinflusst die Substitution auch die Umwandlungsrate der thermischen Relaxation vom *cis* zum *trans* Isomer. So beobachten beispielsweise Brode *et al.* die schnelle thermische Relaxation von (N,N-Dimethylamino)azobenzol

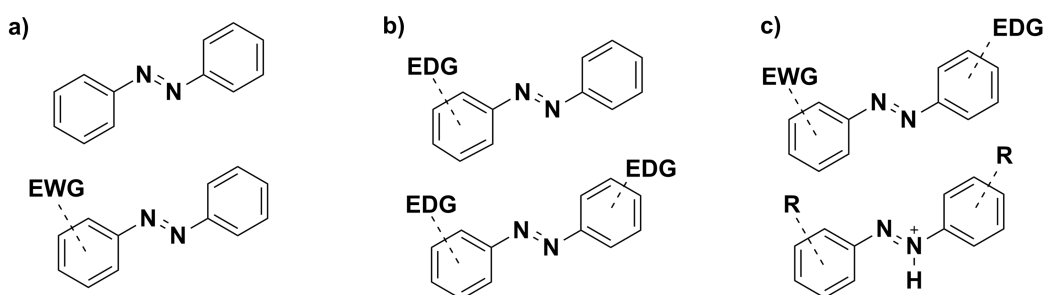
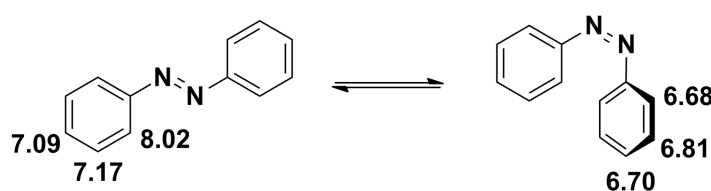


Abbildung 2-11: Strukturen von Azobenzolen des a) Azobenzol-Typs, b) Aminoazobenzol-Typs und c) Pseudo-Stilben-Typs.

auf der Zeitskala von Minuten.^[117] Azobenzole des Aminoazobenzol-Typs sind daher als T-Typ Photochrome zu charakterisieren. Azobenzole des Pseudo-Stilben-Typs weisen entweder ein Substitutionsmuster mit „Push-Pull“-Interaktion auf, d.h. ein Aromat ist mit einer elektronenziehenden, der andere mit einer elektronenschiebenden Gruppe substituiert oder es handelt sich um protonierte Azobenzole.^[118] Dadurch kommt es zu einer asymmetrischen Elektronenverteilung im System. Als Folge verschieben sich die Absorptionsbanden der *trans* und *cis* Isomere so, dass die Bestrahlung bei einer Wellenlänge die Übergänge beider Isomere gleichzeitig anregen kann.

Für fast alle Azobenzole unterscheiden sich die Photoisomere wie bereits beschrieben durch ihre elektronische Absorption, wobei häufig Überlagerungen der Banden beobachtet werden. Die dieser Beobachtung zugrundeliegende Variation in der Elektronendichte der Azobenzol-Isomere wirkt sich erwartungsgemäß auch z. B. auf deren Schwingungsspektren oder NMR-Spektren aus, sodass eine Untersuchung der Isomere nicht auf die UV/Vis Spektroskopie beschränkt ist. Für das unsubstituierte Azobenzol in deuteriertem Benzol sind für alle Protonen des *cis*-Isomers niedrigere chemische Verschiebungen zu beobachten (Schema 2-10).^[119] Die NMR-Spektroskopie eignet sich daher prinzipiell zur Untersuchung der Photoisomere von Azobenzolsystemen.

Die beschriebene Abhängigkeit der photochemischen Eigenschaften vom Substitutionsmuster machen Azobenzole für die Verwendung in funktionalen Materialien sehr interessant, da gezielt Azoverbindungen mit den gewünschten Eigenschaften synthetisierbar sind.



Schema 2-10: Photochemische Reaktion des *trans*-Azobenzols zu seinem *cis*-Isomer und ¹H chemische Verschiebungen bei 298 K in Benzol-d₆. [Werte entnommen aus ^[119]]

2.4. Kinetische Betrachtung photochemischer Reaktionen

In den vorangegangenen Kapiteln sind ausführlich irreversible und reversible photochemische Reaktionen von organischen Molekülen vorgestellt worden. Im Folgenden wird auf die Beschreibung von zeitlichen Konzentrationsänderungen, also die Kinetik solcher Reaktionen, eingegangen. Die Erfassung solcher Kinetiken kann zum Verständnis des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus beitragen und ist daher von großem Interesse.

Die im folgenden Kapitel dargestellten Zusammenhänge können den entsprechenden Fachbüchern über Reaktionskinetiken (photo-)chemischer Reaktionen^[68,120] und/oder Photochemie^[37-38] im allgemeinen entnommen werden

In photochemischen Reaktionen tritt Licht als Reaktionspartner auf, Photonen werden absorbiert. Bei thermischen Reaktionen ist die Reaktionsgeschwindigkeit *R* maßgeblich durch die thermische Energie der beteiligten Moleküle bestimmt. In der Stoß-Theorie bildet daher die Boltzmann-Verteilung über die Arrhenius-Gleichung (2-2) die Grundlage der Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit, wobei *A* der Stoßfaktor und *E_a* die Aktivierungsenergie sind.

$$R = k \cdot c_A \cdot c_B = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \cdot c_A \cdot c_B \quad (2-2)$$

Für photochemische Reaktionen bildet jedoch die Absorption von Photonen und die darauf folgenden photophysikalischen und –chemischen Prozesse die Grundlage für die Reaktionsgeschwindigkeit. Auch im Sinne der Stöchiometrie finden sich Unterschiede zwischen thermischen und photochemischen Reaktionen, da Licht nicht vergleichbar zu chemischen Substanzen behandelt werden kann. Die beste Analogie wäre eine Reaktion, bei der ein Reaktant kontinuierlich zugeführt wird, sodass dessen Konzentration über die Reaktionszeit konstant bleibt. Für beide Fälle kann ein Stoffmengenfluss bezogen auf das Reaktionsvolumen angegeben werden, in einem Fall strömen Photonen, im anderen eine chemische Verbindung (2-3).

$$F = \frac{\Delta n}{V \cdot \Delta t} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (2-3)$$

Für kinetische Untersuchungen photochemischer Reaktionen ist es daher sinnvoll, die Änderung der Lichtintensität bzw. des Photonenflusses in Abhängigkeit vom durchstrahlten Volumen zu betrachten (Abbildung 2-12). Für einen parallelen Lichteinfall in die Probe und für ein homogenes durchstrahltes Volumen, kann die Änderung der Lichtintensität (das Absorptionsverhalten) mit der durchstrahlten Probenlänge dI/dx , durch das Gesetz von Lambert und Beer^[121-122] beschrieben werden. Es wird beobachten, dass die Intensität in einem kleinen Volumenelement proportional

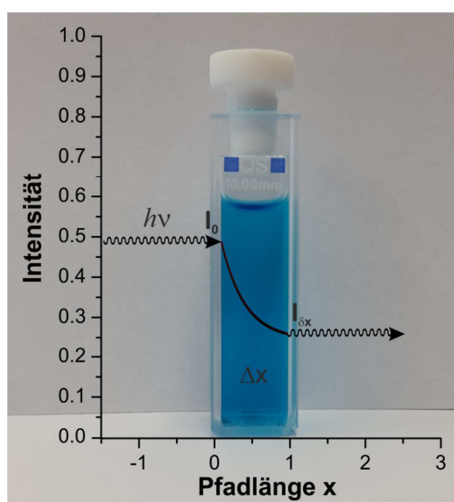


Abbildung 2-12: Darstellung der exponentiellen Abschwächung von Licht bei Bestrahlung einer absorbierenden Probe. zum Produkt aus Pfadlänge Δx , dem stoffspezifischen natürlichen Absorptionskoeffizient α und Konzentration c abgeschwächt wird (2-4; Abbildung 2-12).

$$-dI(x) = I(x) \cdot c \cdot \alpha \cdot dx \quad (2-4)$$

Nach Variablentrennung (2-5) und Integration in den Grenzen von 0 bis x (2-6) ergibt 2-7.

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -c \cdot \alpha \cdot dx \quad (2-5)$$

$$\int_0^x \frac{dI(x)}{I(x)} = -c \cdot \alpha \cdot \int_0^x dx \quad (2-6)$$

$$\ln(I(x)) = -c \cdot \alpha \cdot x + \ln(I(0)) \quad (2-7)$$

Nach Umformung wird (2-8) erhalten.

$$\ln\left(\frac{I(0)}{I(x)}\right) = c \cdot \alpha \cdot x \quad (2-8)$$

Daraus ergibt sich der nicht absorbierte, also transmittierte, Lichtstrom $I(x)$ als Funktion der initialen Lichtintensität $I(0)$, dem stoffspezifischen Absorptionskoeffizienten α , der Konzentration c und der Pfadlänge x , wobei die Pfadlänge x die Summe aller differentiellen Weglänge dx darstellt (2-9).

$$I(x) = I(0) \cdot e^{-c \cdot \alpha \cdot x} \quad (2-9)$$

Die als Gesetz von Lambert-Beer bekannte Gleichung (2-11) wird jedoch nicht über den natürlichen Logarithmus, sondern den dekadischen Logarithmus beschrieben. Die erhaltene Größe wird Absorbanz (*Abs*) oder Extinktion genannt und beschreibt die Durchlässigkeit der Probe. Daher wird der Extinktionskoeffizient ε verwendet. Die transmittierte Lichtintensität kann entsprechend über 2-12 beschrieben werden.

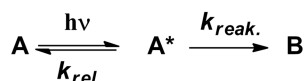
$$\varepsilon = \log_{10}(e^\alpha) \cong 0,434 \cdot \alpha \quad (2-10)$$

$$\log\left(\frac{I(0)}{I(x)}\right) = c \cdot \varepsilon \cdot x = Abs \quad (2-11)$$

$$I(x) = I(0) \cdot 10^{-c \cdot \varepsilon \cdot x} \quad (2-12)$$

2.4.1. Irreversible photochemische Reaktionen

Mit den im vorigen Abschnitt erläuterten Gleichungen lässt sich also die Abschwächung von Licht in einer entsprechenden Probe beschreiben. Eine weiterführende Beschreibung von photo-physikalischen (2.1.1) oder photochemischen Prozessen (2.2) ist nicht eingeschlossen. Daher wird dies anhand einer einfachen irreversiblen Reaktion erläutert. Nehmen wir an, eine Verbindung A absorbiert Licht und wird in einen Zustand A^* angeregt (Schema 2-11). Dieser Zustand kann mit der Rate $k_{rel.}$ entweder radiativ oder nicht-radiativ zum Zustand A relaxieren oder mit der Rate $k_{reak.}$ zur Verbindung B reagieren. Die Reaktion kann also in drei elementare Schritte unterteilt werden.



Schema 2-11: Reaktionsschema einer einfachen photochemischen Reaktion mit vorgelagertem Gleichgewicht zwischen der Verbindung A in ihrem Grundzustand A und im angeregten Zustand A*.

Nehmen wir an, dass ein Ein-Photonenprozess vorliegt, so ist die Bildungsrate $d[A^*]/dt$ von A* (Aktivierung) direkt proportional zum von A absorbierten Photonenfluss I_A' bei der Wellenlänge λ' .



Schema 2-12: Elementarreaktionen einer einfachen photochemischen Reaktion mit a) Aktivierung des Eduktes A in einen angeregten Zustand A*, b) Desaktivierung dieses Zustandes zurück in den Grundzustand A und c) Reaktion des angeregten Zustands A* zum Produkt B.

Aus der Massenerhaltung ergibt sich im stationären Zustand, dass die Summe aller Konzentrationsänderungen gleich Null sein muss (2-13).

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[A^*]}{dt} = 0 \quad (2-13)$$

Die Abbaurrate von A und die Bildungsrate von B lassen sich über 2-14 und 2-15 beschreiben.

$$\frac{d[A]}{dt} = -I_A' + k_{rel.} \cdot [A^*] \quad (2-14)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{reak.} \cdot [A^*] \quad (2-15)$$

Da in der Regel ein konstanter Photonenfluss vorliegt, kann nach Bodenstein ein stationärer Zustand für das vorgelagerte Gleichgewicht zwischen A und A* mit einer kleinen Konzentration an A* angenommen werden (2-16).

$$\frac{d[A^*]}{dt} = I_A' - (k_{rel.} + k_{reak.}) \cdot [A^*] \approx 0 \quad (2-16)$$

Nach Umformung ergibt sich für die Konzentration $[A^*]$ des angeregten Zustandes (2-18).

$$I_A' \approx (k_{rel.} + k_{reak.}) \cdot [A^*] \quad (2-17)$$

$$\frac{I_A'}{(k_{rel.} + k_{reak.})} \approx [A^*] \quad (2-18)$$

Im Falle der Stationarität ist die Konzentrationsänderung an A* sehr klein im Vergleich zu den Änderungen der Konzentrationen von A und B, und 2-13 vereinfacht sich zu 2-19.

$$\frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} = 0 \quad (2-19)$$

Die Näherung der Konzentration von A^* (2-18) kann dann in die Ratengleichung des Edukte Abbaus (2-14) und die Ratengleichung der Bildung des Produktes B (2-15) eingesetzt werden, sodass die Bildung des Produktes B als Funktion der absorbierten Lichtintensität und der Geschwindigkeitskonstanten des vorgelagerten Gleichgewichts erhalten wird (2-20).

$$\frac{d[B]}{dt} = k_{reak} \cdot [A^*] = I'_A \cdot \frac{k_{reak}}{(k_{rel} + k_{reak})} = -\frac{d[A]}{dt} \quad (2-20)$$

Die Photonenquantenausbeute Φ_{AB} beinhaltet die Ratenkonstanten und beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregtes Molekül A^* zum Produkt B reagiert (2-21).

$$\Phi_{AB} = \frac{k_{reak}}{(k_{rel} + k_{reak})} \quad (2-21)$$

Werden das Ratengesetz (2-20) und die Quantenausbeute Φ_{AB} (2-21) kombiniert, wird ein vereinfachtes Ratengesetz erhalten, welches die Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der absorbierten Menge Licht und der Wahrscheinlichkeit, dass ein angeregter Zustand zum Produkt reagiert, beschreibt (2-22).

$$\frac{d[B]}{dt} = I'_A \cdot \Phi_{AB} \quad (2-22)$$

Wenn neben der Spezies A auch die Spezies B oder das Lösemittel Licht im selben Wellenlängenbereich λ' absorbieren, entspricht der von A absorbierte Photonenfluss I'_A nicht dem gesamten von der Probe absorbierten Photonenfluss $I'_{a,Ges.}$. Der Anteil wird durch das Verhältnis der Absorbanz von A und der Absorbanz der gesamten Probe definiert (2-23).

$$I'_A = I'_{a,Ges.} \cdot \left(\frac{Abs'_A}{Abs'_{Ges.}} \right) \quad (2-23)$$

Für die Betrachtung einer photochemischen Reaktion ist der absorbierte, nicht der transmittierte Photonenfluss, der durch das Gesetz von Lambert-Beer definiert ist, von Interesse. Die Summe aus absorbiertem Photonenfluss I'_a und transmittiertem Photonenfluss I'_t entspricht dem gesamten Photonenfluss I'_0 , sodass der von der Substanz A absorbierte Photonenfluss I'_A durch die Differenz aus initialer Intensität I'_0 und transmittierter Intensität I'_t dargestellt werden kann. Der von A absorbierte Photonenstrom I'_A wird also, unter Verwendung der exponentiellen Darstellung des Gesetzes von Lambert-Beer (2-11), als Funktion der initialen Lichtintensität sowie der Absorbanz von A (Abs'_A) und der Absorbanz der gesamten Probe ($Abs'_{Ges.}$) erhalten.

$$I'_A = (I'_0 - I'_t) \cdot \left(\frac{Abs'_A}{Abs'_{Ges.}} \right) = I'_0 \cdot \left(1 - 10^{-Abs'_{Ges.}} \right) \cdot \left(\frac{Abs'_A}{Abs'_{Ges.}} \right) \quad (2-24)$$

Die Zusammenführung der Gleichungen für den absorbierten Photonenstrom I'_A (2-23) und der Bildungsrate des Produktes B in Abhängigkeit von Quantenausbeute Φ_{AB} und absorbiertem Lichtstrom I'_A (2-22) ergeben die Bildungsrate in Abhängigkeit von Quantenausbeute Φ_{AB} , initialem Lichtstrom I'_0 sowie der Absorbanz $Abs'_{Ges.}$ der Probe (2-25).

$$\frac{d[B]}{dt} = I'_A \cdot \Phi_{AB} = I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \left(1 - 10^{-Abs'_{Ges.}} \right) \cdot \left(\frac{Abs'_A}{Abs'_{Ges.}} \right) \quad (2-25)$$

Mit der Definition der Absorbanz (2-11) des Eduktes A (Abs'_A), kann 2-25 umformuliert werden. Somit kann die Bildungsrate von B in Abhängigkeit der optischen Eigenschaften der Reaktanten und deren Konzentration beschrieben werden (2-26).

$$\frac{d[B]}{dt} = I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot Abs'_A \cdot \left(\frac{(1 - 10^{-Abs'_{Ges}})}{Abs'_{Ges}} \right) = I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon'_A \cdot d \cdot [A] \cdot \left(\frac{(1 - 10^{-Abs'_{Ges}})}{Abs'_{Ges}} \right) \quad (2-26)$$

$$I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon'_A \cdot d = const. \quad (2-27)$$

Der Term $\Phi_{AB} I'_0 \cdot \varepsilon'_A \cdot d$ ist bei unveränderter Bestrahlung konstant (2-27). Der Faktor in Klammern ist eine Funktion der Konzentration von A und B, somit bei photochemischen Reaktionen zeitabhängig und wird photokinetischer Faktor F genannt (2-28).

$$F = \left(\frac{(1 - 10^{-Abs'_{Ges}})}{Abs'_{Ges}} \right) \quad (2-28)$$

Der Faktor F beschreibt die Änderung der Absorbanz der Probe während der Reaktion.

Sind die Absorptionskoeffizienten, für die Beispielreaktion, von A und B gleich, so sind die Absorbanz und auch der photokinetische Faktor F konstant. Dieser Punkt wird als isosbestischer Punkt bezeichnet.

Das Ratengesetz kann in diesem Fall analytisch durch Integration in den Grenzen von 0 bis t gelöst werden. Als Ergebnis wird die Konzentration $[B]_t$ des Produkts B zum Zeitpunkt t als Funktion der Konzentration $[B]_0$ zum Beginn der Reaktion und der photochemischen Parameter erhalten. Wird der Term $\Phi_{AB} I'_0 \cdot \varepsilon'_A \cdot d \cdot F$ als Konstante k_{photo} angenommen (2-29), so erhält man eine Gleichung, die vergleichbar mit der integrierten Form einer einfachen thermischen Reaktion erster Ordnung ist (2-30):

$$I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon'_A \cdot d \cdot F = k_{photo} \quad (2-29)$$

$$[B]_t = [B]_0 \cdot \exp(I'_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon'_A \cdot d \cdot F \cdot t) = [B]_0 \cdot \exp(k_{photo} \cdot t) \quad (2-30)$$

Erfolgt die Bestrahlung nicht am isosbestischen Punkt, so strebt der photokinetische Faktor gegen den Grenzwert 2,303 falls die Absorbanz abnimmt ($\varepsilon'_A > \varepsilon'_B$) oder der photokinetische Faktor strebt gegen 0, wenn die Absorbanz während der Reaktion zunimmt ($\varepsilon'_A < \varepsilon'_B$). In beiden Fällen ist der photokinetische Faktor F nicht konstant, sondern zeitabhängig. Daher lassen sich die Differentialgleichungen, welche den Abbau von A und die Bildung von B beschreiben, nicht in allen Fällen analytisch durch Integration lösen. Stattdessen werden die Gleichungen numerisch gelöst.^[123]

2.4.2. Absorbanz in nicht-linearen Geometrien

Wird Licht nicht als paralleler Strahl durch eine homogene Probe einer linearen Geometrie geleitet, sondern z.B. von außen oder innen durch eine zylindrische Probe, so muss das Gesetz von Lambert-Beer erweitert werden. In einer linearen Geometrie ändert sich das durchstrahlte Volumenelement

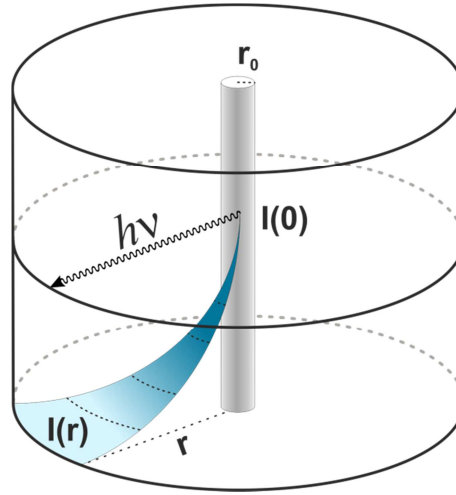


Abbildung 2-13: Veranschaulichung der Abschwächung eines Lichtstrahls in einem zylindrischen (Röhren) Photoreaktor.

ΔV nicht, da das Produkt aus durchstrahlter Pfadlänge Δx sowie Höhe und Breite konstant bleibt. Wird jedoch beispielsweise eine zylindrische Probe mit dem Radius r von einer, ebenfalls zylindrischen, Lichtquelle mit dem Radius r_0 bestrahlt, wobei die Abstrahlung nur orthogonal zur Oberfläche des Zylinders stattfindet, so nimmt die Lichtintensität nicht nur exponentiell mit der Pfadlänge Δx durch Absorption ab, sondern wird auch durch die mit Δr größer werdenden durchstrahlten Volumenelemente ΔV zusätzlich aufgefächert (Abbildung 2-13).

Nehmen wir an, dass aus der zylindrischen Lichtquelle Lichtstrahlen nur orthogonal abgestrahlt werden, so kann die zusätzliche Abschwächung mit zunehmendem Radius durch 2-31 beschrieben werden.^[124-125] Die Absorbanz der Probe kann entsprechend durch Gleichung 2-32 beschrieben werden.

$$I_r = I_{r,0} \cdot \frac{r_0}{r} \cdot \exp(-\varepsilon_A \cdot c \cdot \Delta r) \quad (2-31)$$

$$\ln\left(\frac{I_{r,0}}{I_r}\right) = \ln\left(\frac{r_0}{r}\right) + \varepsilon_A \cdot c \cdot \Delta r = Abs_{Ges} \quad (2-32)$$

Die Ratengesetze der einfachen Beispielreaktion aus Kapitel 2.4.2 müssen dementsprechend angepasst werden. Der von A absorbierte Photonenstrom ergibt sich dann als Funktion der Intensität I_0 , der optischen Eigenschaften der Probe sowie den Radien der Lichtquelle und des Photoreaktors (2-27).

$$I_A = I_{r,0} \cdot \left(1 - \frac{r_0}{r} \cdot \exp(-Abs_{Ges})\right) \cdot \frac{Abs_A}{Abs_{Ges}} = I_{r,0} \cdot \left(1 - \frac{r_0}{r} \cdot \exp(-Abs_{Ges})\right) \cdot \frac{Abs_A}{\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) + Abs_{Ges}} \quad (2-33)$$

Damit werden auch die Bildungsgeschwindigkeit (2-34) und der photokinetische Faktor (2-35) abhängig vom Radius r des Photoreaktors.

$$\frac{d[B]}{dt} = I_A \cdot \Phi_{AB} = I_{r,0} \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon_A \cdot c \cdot \Delta r \cdot \frac{\left(1 - \frac{r_0}{r} \cdot \exp(-Abs_{Ges})\right)}{\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) + Abs_{Ges}} \quad (2-34)$$

$$F = \frac{\left(1 - \frac{r_0}{r} \cdot \exp(-Abs_{Ges})\right)}{\ln\left(\frac{r}{r_0}\right) + \varepsilon_A \cdot c \cdot \Delta r} \quad (2-35)$$

2.4.3. Grenzfälle der Reaktionsordnung photochemischer Reaktionen

Bei photochemischen Reaktionen können zwei Grenzfälle der Reaktionsordnung bezüglich der Belichtungsintensität und Konzentration beobachtet werden. Dies hängt von der Absorbanz der Probe ab (Abbildung 2-14). Wird eine Probe mit niedriger Absorbanz belichtet, so entspricht die Weglänge d im Ratengesetz der Probenlänge und ist konstant. Daher führt sowohl die Änderung der Bestrahlungsintensität I_0 als auch der Konzentration des Eduktes zu einer Veränderung der Reaktionsrate. Da in der Regel die Lichtintensität I_0 während der Reaktion konstant ist, kann das Produkt aus Intensität I , Quantenausbeute Φ und Absorptionskoeffizienten ε ebenfalls als konstant betrachtet werden und die Reaktionsgeschwindigkeit hängt nur von der Konzentration des Edukts ab, die auch im photokinetischen Faktor F enthalten ist (2-36).

$$\frac{d[B]}{dt} = I_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon_A \cdot [A] \cdot F = konst \cdot [A] \cdot F \quad (2-36)$$

Im Fall von sehr hoher Absorbanz wird der Lichtstrahl nahezu komplett in der Probe absorbiert. Trifft dies zu, so führt eine Änderung der Lichtintensität oder der Konzentration nicht zu einer Änderung der Reaktionsrate. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Änderung der Intensität oder Konzentration zwar die Eindringtiefe d des Lichtstrahl bestimmt, bevor er vollständig absorbiert wird, jedoch werden immer alle Photonen absorbiert (Abbildung 2-14). Das bedeutet, dass das Produkt aus Konzentration und Eindringtiefe konstant wird (2-37) und die Reaktionsrate damit näherungsweise unabhängig von Intensität und Konzentration (2-39). Es wird von einer pseudo Nullten Gesamtordnung der Reaktion gesprochen.

$$[A]_t \cdot d_t = konst \quad (2-37)$$

$$I_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon_A \cdot [A] \cdot d = konst \quad (2-38)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = I_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot \varepsilon_A \cdot [A]_t \cdot d_t \cdot F = konst \cdot F \quad (2-39)$$

Dies wird solange beobachtet, bis entweder die Konzentration soweit erniedrigt oder die Lichtintensität soweit erhöht wird, dass das Licht nicht mehr vollständig absorbiert wird. Es ist daher z.B. für Systeme mit sehr großen Absorptionskoeffizienten möglich, dass zu Beginn der Reaktion zunächst eine lineare Abnahme der Eduktkonzentration, entsprechend einer Reaktion nullter Ordnung, beobachtet wird. Bei hohen Umsätzen, wenn die Absorbanz weit genug abgenommen hat, wird dann der Übergang zur pseudo-ersten Ordnung, mit exponentiellem Abfall der Konzentration, beobachtet.

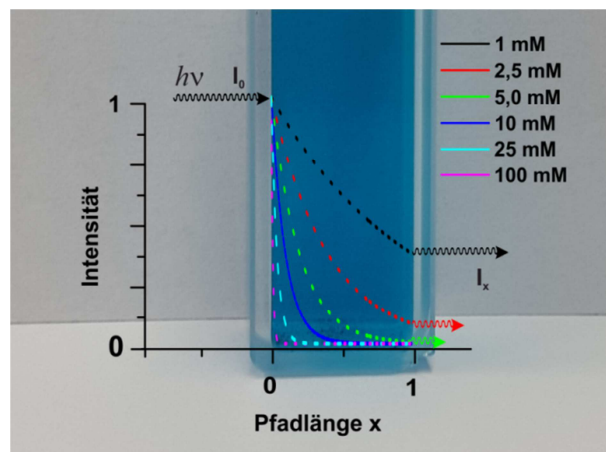
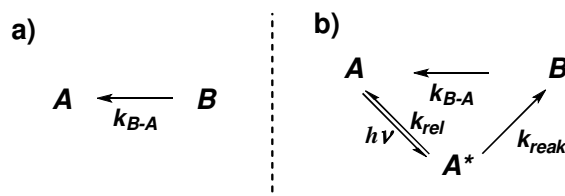


Abbildung 2-14: Darstellung der Abschwächung eines Lichtstrahls bei verschiedenen hohen Konzentrationen und damit Absorbanzen. Bei niedrigen Konzentrationen (schwarz, rot und grün) wird das Licht nicht vollständig absorbiert. Bei höheren Konzentrationen (blau, türkis, magenta) wird das Licht vollständig in der Probe absorbiert.

2.4.4. Photochrome Systeme

Die im vorherigen Kapitel dargelegten Grundlagen lassen sich auch auf kompliziertere Reaktionsnetzwerke übertragen. Photochrome Reaktionen sind per Definition nicht irreversibel, sodass ohne Berücksichtigung von angeregten Zuständen mindestens zwei Reaktionen, davon mindestens eine photochemische, beteiligt sein müssen.

Im einem einfachen Fall wird eine Verbindung A photochemisch zum Produkt B umgewandelt (analog zum vorherigen Kapitel) und die Verbindung B reagiert thermisch zum Ausgangsstoff A zurück (Schema 2-13).



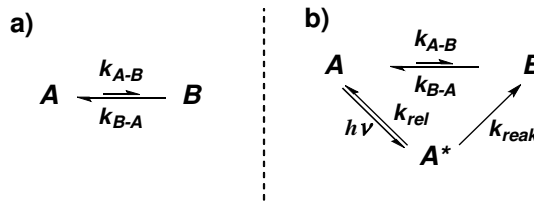
Schema 2-13: a) unidirektionale thermische Reaktion der (meta)-stabilen Spezies B zur stabilen Spezies A in der Dunkelheit. b) Photoisomerisierung von A nach B über einen angeregten Zustand A* in Superposition mit der thermischen Reaktion von B nach A bei Belichtung.

In solch einem Fall sind zwei Sätze an Ratengesetzen zur Beschreibung notwendig. Ein Satz Ratengesetze beschreibt dabei Konzentrationsänderungen während der Belichtung (2-40) und der zweite Satz Konzentrationsänderungen in Abwesenheit von Licht (2-41).

$$r_{AB} = \frac{d[A]}{dt} = -I'_{Abs,A} \cdot \Phi_{AB} + k_{BA} \cdot [B] \quad (2-40)$$

$$r_{BA} = \frac{d[B]}{dt} = -k_{BA} \cdot [B] \quad (2-41)$$

Die Beschreibung lässt sich auch auf Systeme erweitern, in welchen A und B in einem thermischen Gleichgewicht stehen (Schema 2-14).



Schema 2-14: a) Thermisches Gleichgewicht zwischen A und B in der Dunkelheit. b) Photoreaktion nur A zu B über einen angeregten Zustand A* bei Belichtung.

Analog zu vorherigen Fall werden zwei Sätze an Ratengesetzen erhalten, die Reaktion in der Dunkelheit (2-42 und 2-43) und bei Belichtung (2-44 und 2-43) beschreiben.

$$r_{BA} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB} \cdot [A] + k_{BA} \cdot [B] \quad (2-42)$$

$$r_{BA} = \frac{d[B]}{dt} = k_{AB} \cdot [A] - k_{BA} \cdot [B] \quad (2-43)$$

$$r_{AB} = \frac{d[A]}{dt} = -I'_{Abs,A} \cdot \Phi_{AB} - k_{AB} \cdot [A] + k_{BA} \cdot [B] \quad (2-44)$$

Ähnlich zu thermischen Reaktionen können beliebig viele Folge- oder Parallelreaktionen und Gleichgewichte beschrieben werden. Für komplexere Reaktionsnetzwerke kann die Verwendung von Matrizen anstatt expliziter Differentialgleichungen die Handhabung und Berechnung vereinfachen, falls nur Elementarschritte erster Ordnung vorliegen. ^[120,126-128]

Aus den gezeigten Reaktionsschemata ist erkennbar, dass sich das Verhalten photochromer Systeme in der Regel durch vier Regime beschreiben lässt: Thermisches Gleichgewicht, nichtGleichgewichtszustand bei Belichtung aus dem thermischen Gleichgewicht, photostationärer Zustand bei andauernder Belichtung und Relaxation in das thermische Gleichgewicht nach Beendigung der Belichtung (Abbildung 2-15).

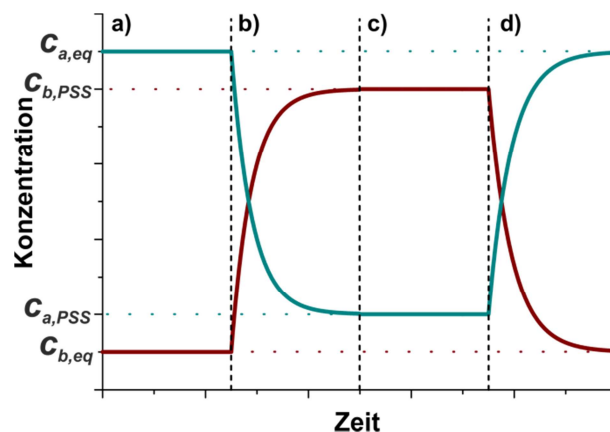


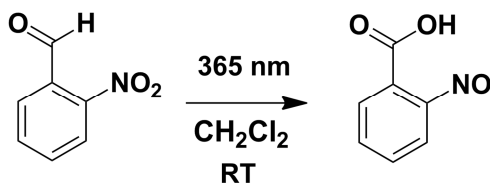
Abbildung 2-15: Typisches Konzentrationsprofil photochromer Systeme im a) thermischem Gleichgewicht, b) bei Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge, c) in photostationären Zuständen und d) während der thermischen Relaxation zurück in das thermische Gleichgewicht, sobald die Bestrahlung gestoppt wird.

Aus den vorangegangenen Ausführungen wird ersichtlich, dass für die Charakterisierung und Verfolgung photochemischer Reaktionen neben der Konzentration der Reaktanten auch die Lichtintensität, mit der die Probe bestrahlt wird, bekannt sein muss. Im nachfolgenden Kapitel wird

daher ein Beispiel eines photochemischen Aktinometers vorgestellt, mit dem die Lichtintensität bei für diese Arbeit relevanten Wellenlängen bestimmbar ist.

2.4.5. Aktinometrie

Photochemische Aktinometer sind im Wesentlichen gut untersuchte photochemische Reaktionen, welche zur Bestimmung von Photonenströmen genutzt werden können.^[129] Dazu können z.B. Isomerisierungsreaktionen wie die des Azobenzols,^[130-131] Ringschlussreaktionen von Fulgiden,^[19,66,132] oder auch Photooxidationsreaktionen^[133] und -reduktionsreaktionen^[134] genutzt werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Photonenquantenausbeuten der jeweiligen Reaktionen unter genau definierten Messbedingungen hinreichend genau bestimmt sind. Ist dies der Fall, so kann die Bestimmung der Konzentration der Reaktanten in Abhängigkeit von der Belichtungszeit genutzt werden, um die Lichtintensität zu ermitteln. Die Wahl der Aktinometer-Reaktion hängt davon ab, in welchem Wellenlängenbereich bestrahlt und mit welcher Methode die Konzentration, also die Reaktionsrate, bestimmt werden soll. Eine gut untersuchte Reaktion, welche zur Bestimmung von Bestrahlungsintensitäten im UV-Bereich (310 bis 400 nm) verwendet werden kann, ist die intramolekulare Photoredoxreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd zur *o*-Nitrosobenzoessäure.^[135-136] Die Reaktion weist in Aceton oder Dichlormethan bei Raumtemperatur eine wellenlängenunabhängige Photonenquantenausbeute Φ von 0,5^{134,135} auf. Die Reaktion kann über GC^[137], LC^[137], IR^[138], pH-Wert oder Leitfähigkeitsmessungen^[139] verfolgt werden. Der *o*-Nitrobenzaldehyd kann frei in Lösung oder in eine Polymermatrix eingebettet verwendet werden.^[140]



Schema 2-15: Reaktionsgleichung der durch UV-Licht induzierten intramolekularen Photoredoxreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd zu *o*-Nitrosobenzoessäure.

Die Messung kann entweder in einer stark absorbierenden Lösung oder in einer stark verdünnten Lösung gemessen werden, sodass entweder der Grenzfall einer pseudo-nullten-Ordnung^[137] oder einer pseudo-ersten-Ordnung vorliegt. Im Fall der pseudo-nullten-Ordnung wird eine lineare Abnahme der *o*-Nitrobenzaldehyd Konzentration mit voranschreitender Belichtungsdauer erwartet. Generell gilt für die photochemische Reaktion die Ratengleichung (2-45):

$$-\frac{dc}{dt} = I_0 \cdot \Phi_{AB} \cdot F \quad (2-45)$$

Wird nach I_0 umgestellt so wird 2-46 erhalten.

$$I_0 = -\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{\Phi_{AB}} \cdot \frac{1}{F} \quad (2-46)$$

Im Falle hoch konzentrierter Proben (und hoher Absorbanz) wird angenommen, dass die Reaktionsrate von der Konzentration unabhängig ist. Daher kann das Differential als Ratenkonstante k angesehen werden (2-47).

$$I_0 = -\frac{k}{\Phi} \quad (2-47)$$

Die aus einer linearen Anpassung erhaltenen Steigung m der Geraden entspricht der Reaktionsrate k . Um die Lichtintensität zu erhalten, wird die extrahierte Steigung m durch die Photonenquantenausbeute Φ geteilt (2-48).

$$I_0 = -\frac{m}{\Phi} \quad (2-48)$$

2.5. NMR-Spektroskopie als Werkzeug zur Beobachtung und Charakterisierung chemischer Reaktionen

Die Messung von Kinetiken und die Verwendung mathematischer Modelle zur Beschreibung der beobachteten Konzentrationsverläufe eröffnet die Möglichkeit Reaktionsordnungen und Parameter wie Halbwertszeiten oder Gleichgewichtskonzentrationen eines Reaktionsnetzwerkes zu bestimmen. Aus der Kenntnis der Reaktionsordnungen der beteiligten Reaktionen können wiederum Rückschlüsse über den Reaktionsmechanismus gezogen werden. Auch die chemische Struktur der beteiligten Spezies ist für die Eigenschaften des Systems von großer Relevanz. Daher sind die Messung der Konzentrationen, der an einer Reaktion beteiligten Stoffe, während der Reaktion sowie die simultane Bestimmung der Strukturen beteiligter Spezies von großer Bedeutung. In den bisherigen Kapiteln wurden bereits mehrere Methoden erwähnt, mit denen solche Messungen möglich sind.

Eine dieser Methoden ist die NMR-Spektroskopie. In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen, bei denen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie beispielsweise das Lösungs-Verhalten von Tabletten^[141] oder chemische Reaktionen wie Transesterifizierung^[142], homogen und heterogen katalysierte Bildung von Essigsäurebuthylester^[143], kupfer-katalysierte asymmetrische konjugierte Addition^[144] und viele andere mehr untersucht werden konnten.

Soll die NMR-Spektroskopie zur (quantitativen) Reaktionsverfolgung eingesetzt werden, so sind sowohl die zeitliche Auflösung als auch die Sensitivität kritische Parameter. Die zeitliche Auflösung, mit der ein Konzentrationsprofil mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden kann, ist im Wesentlichen durch die Relaxation der transversalen und longitudinalen Magnetisierung der Probe zurück in ein thermisches Gleichgewicht bestimmt.^[32-34] Zwischen der Aufnahme zweier Messpunkte muss eine Wartezeit 3-5 mal größer als die größte longitudinale (Spin-Gitter) Relaxationszeitkonstante T_1 eingehalten werden, um Spektren zu erhalten deren Integrale tatsächlich proportional zur Stoffmenge sind und so zur Quantifizierung von Konzentrationen herangezogen werden können (Abbildung 2-16). Für die Protonen in organische Moleküle gelöst in organischen Lösemitteln finden sich Relaxationszeitkonstanten von einigen hundert Millisekunden bis zu einigen Sekunden.^[145] Für entgaste (sauerstofffreie) Lösungen erhöht sich die Relaxationszeitkonstante, da paramagnetische Relaxation über den paramagnetischen Triplett-Sauerstoff als Relaxationspfad entfällt. Für Spin $\frac{1}{2}$ Kerne wie Protonen stellt in diesem Fall die Dipol-Dipol Relaxation den effektivsten Relaxationspfad dar, wobei die Relaxationszeitkonstante von der Beweglichkeit der Protonen in der Lösung abhängen.^[145-151] Für quantitative Messungen sind somit Wartezeiten in der Größenordnung von 15 bis 60 Sekunden zwischen der Aufnahme zweier Spektren die Regel. Eine einfache Möglichkeit die Wiederholungsrate eines NMR-Experimentes zu erhöhen ist es den Anregungswinkel zu verkleinern.^[152-153] Wie von ERNST gezeigt, kann durch Minimieren des Anregungswinkels auf den sog. Ernst-Winkel das Verhältnis von erhaltenem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und Relaxationswartezeit optimiert werden.^[154] Wird die Wartezeit zwischen aufeinanderfolgenden Messungen entsprechend gekürzt, müssen die erhaltenen Signalintegrale mit der entsprechenden Relaxationszeitkonstante T_1 gewichtet werden, damit weiterhin eine Quantifizierung erfolgen kann. Dies erfordert, dass die Zeitkonstanten beispielsweise mittels des *Inversion Recovery*^[155-156] Experiments hinreichend genau bestimmt werden können. Da

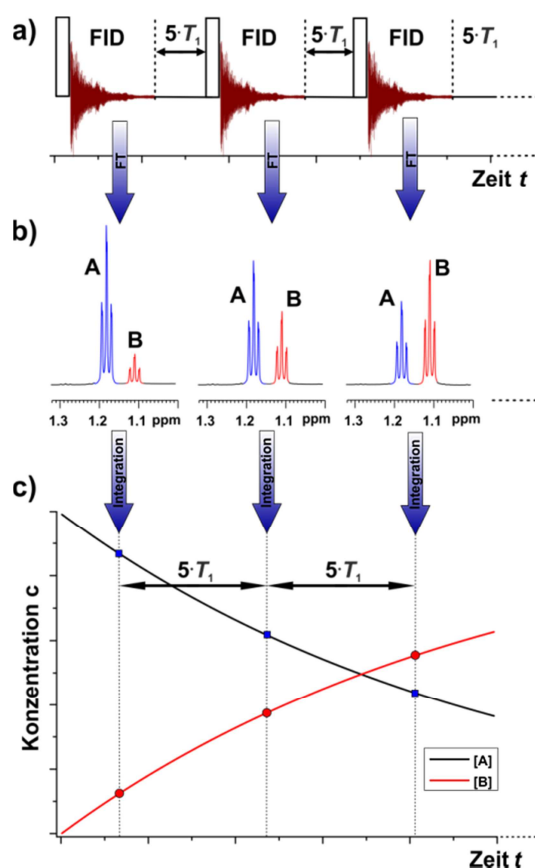


Abbildung 2-16: Darstellung der möglichen zeitlichen Datenpunktdichte in klassischen NMR-Experimenten. a) Aufbau des NMR Experiments mit Puls, Aufnahme- und Wartezeit vor der folgenden NMR Messung. b) Die aus a) erhaltenen NMR-Spektren mit zeitabhängiger Signalintensität der Signale der Spezies A und B. c) Zeitabhängige Konzentrationsverläufe der Spezies A und B sowie die durch Integration der Signale aus b) erhaltenen Messpunkte (blaue Quadrate (A) und rote Kreise (B)).

dabei die Signalintensitäten zur Berechnung der Zeitkonstante herangezogen werden, muss die Konzentration des zu vermessenden Stoffs während der Messung konstant sein. Eine zusätzliche Änderung der Signalintensität beispielsweise durch eine Reaktion verfälscht die erhaltenen Ergebnisse. Die Bestimmung von Relaxationszeitkonstanten von Intermediaten mit, im Vergleich zur Dauer des *Inversion Recovery* Experiments, kurzen Lebensdauern gestaltet sich daher schwierig. Dies hat zur Folge, dass für eine Quantifizierung a) eine Verkürzung der Wartezeit und entsprechende Wichtung der Integrale nicht in Frage kommt und b) die Wartezeit großzügig gewählt werden muss, damit auch für ein Intermediat $3 \cdot 5 \cdot T_1$ eingehalten wird.

Für substanzlimitierte Proben oder Experimente an Kernen geringer natürlicher Häufigkeit oder mit kleinem gyromagnetischen Verhältnis sind oftmals kumulative Messungen notwendig, um Spektren mit ausreichend gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Die zeitliche Auflösung reduziert sich dann um den entsprechenden Faktor. Werden mehrere Spektren addiert, um einen Messpunkt eines Konzentrationsverlaufs zu erhalten, stellt dieser Messpunkt den Mittelwert aus den Konzentrationen zu den Zeitpunkten der Einzelmessungen dar. Werden mehrdimensionale Experimente durchgeführt, so kann der Messzeitaufwand deutlich ansteigen, da hier für ein einzelnes Spektrum mehrere Einzelmessungen mit unterschiedlicher Evolutionsdauer aufgenommen werden müssen. In der Literatur sind entsprechende Ansätze bekannt, um die erforderliche Messzeit zu reduzieren. Diese werden Abschnitt 2.5.4 präsentiert.

2.5.1. Prozessierung und Auswertung kinetischer Daten

Wie zu Beginn des Kapitels ausgeführt, ist die Quantifizierbarkeit von NMR-Spektren nur unter bestimmten Bedingungen erfüllt und ist von den gewählten Aufnahmeparametern abhängig. Die erhaltenen Signalintegrale in NMR-Spektren sind zur Anzahl der entsprechenden äquivalenten Kerne der in der Lösung vorhandenen Substanz proportional, falls Relaxationszeiten eingehalten werden und keine Effekte wie NOEs auftreten.^[157] Die NMR kann daher ohne eine Kalibrierung direkt zur Ermittlung von Stoffmengenverhältnissen eingesetzt werden, was bei anderen spektroskopischen Methoden nicht ohne weiteres möglich ist. Die Genauigkeit der aus den NMR-Spektren extrahierten Konzentrationen ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Diese Faktoren umfassen die Probenpräparation, die Prozessierung der Rohdaten und Berechnung der Konzentration aus Signalintensitäten oder Integralen. Im Folgenden werden die einzelnen Faktoren näher diskutiert.

Bestimmung der Konzentration durch Integration von NMR Signalen:

Nehmen wir an, eine irreversible Reaktion einer Verbindung A zur Verbindung B soll mittels zeitabhängiger NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Aus den NMR-Spektren soll die Reaktionsrate k bestimmt werden. Zum Zeitpunkt t_0 liegt nur das Edukt A mit der Konzentration $c_A(0)$ vor, sodass im NMR-Spektrum nur der Signalsatz des Edukts und Lösemittelsignale zu beobachten sind. Die Integrale I_A eines Signals sind proportional zur Stoffmenge n_A und werden mit der Anzahl der Kernen N_H , die das Signal erzeugen, gewichtet.

$$\frac{I_A}{N_{H,A}} \sim n_A \sim c_A(0) \quad (2-47)$$

Mit voranschreitender Reaktion wird ein zweiter Signalsatz erhalten. Die Konzentration des Edukts A nimmt ab, während die des Produkts B zunimmt. Aus der Massenerhaltung ergibt sich, dass die Summe der Stoffmengen von Edukt und Produkt konstant und gleich der Anfangskonzentration c_0 sein muss. Dies gilt unter der Annahme, dass die Konzentration etwaiger Intermediate gering im Vergleich zu c_A und c_B ist.

$$c_A + c_B = c_A(0) \quad (2-48)$$

Die Integrale I_A der Verbindung A sind weiterhin proportional zur Stoffmenge n_A und I_B proportional zu n_B .

$$\frac{I_A(t)}{N_{H,A}} \sim n_A(t) \sim c_A(t); \quad \frac{I_B(t)}{N_{H,B}} \sim n_B(t) \sim c_B(t) \quad (2-49)$$

Über den molaren Anteil X_A wird das Verhältnis der Stoffmenge n_A zur Gesamtstoffmenge beschrieben. Da die gewichteten Integrale jeweils proportional zur Stoffmenge und damit Konzentration sind, kann der Anteil auch über die gewichteten Integrale berechnet werden.

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{I_A}{N_{H,A}}}{\frac{I_A}{N_{H,A}} + \frac{I_B}{N_{H,B}}} = \frac{c_A}{c_A + c_B} = \frac{c_A}{c_A(0)} \quad (2-50)$$

Die Konzentration $c_A(t)$ des Edukts A zum Zeitpunkt t kann also aus den mit der Anzahl der Protonen N_H gewichteten Integralen $I_A(t)$ und $I_B(t)$ berechnet werden.

$$c_A(t) = X_A(t) \cdot c_A(0) = \frac{\frac{I_A}{N_{H,A}}(t)}{\frac{I_A}{N_{H,A}}(t) + \frac{I_B}{N_{H,B}}(t)} \quad (2-51)$$

Die Genauigkeit mit der die Konzentrationen $c_A(t)$ und $c_B(t)$ bestimmt werden können, ist also von der Genauigkeit abhängig, mit der die Anfangskonzentration $c_A(0)$ sowie die Integrale $I_A(t)$ und $I_B(t)$ zum Zeitpunkt t bestimmt werden können.

Die Anfangskonzentration ist durch die abgemessene Menge des Eduktes und des Lösemittels definiert. Damit ist die Genauigkeit von $c(0)$ von der Genauigkeit verwendeter Waagen und/oder Pipetten abhängig.

Genauigkeit der aus NMR-Spektren erhaltenen Konzentrationen:

Wie zuvor beschrieben ist die Bestimmung von (zeitabhängigen) Konzentrationen aus NMR-Spektren auch durch die Genauigkeit der gemessenen Integrale definiert. Der gemessene Integralwert hängt sowohl vom gewählten Integrationsintervall als auch von der Prozessierung ab. Das Integrationsintervall sollte so gewählt werden, dass das Signal vollständig erfasst wird. Auch Phasenfehler und schlecht gesetzte Basislinien sowie Signalüberlagerungen können die erhaltenen Integrale verfälschen (Abbildung 2-17). Üblicherweise bietet moderne Prozessierungssoftware hierfür hinreichend genaue automatische Korrekturen. Im Vergleich zu Routine NMR Messungen, bei denen einige wenige NMR-Spektren evtl. per Hand korrigiert werden können, sind für Kinetiken mit hohen zeitlichen Auflösungen über lange Zeiträume einige Hundert bis Tausend Spektren auszuwerten, sodass auf automatisches Prozessieren nicht verzichtet werden kann. Die korrekte Prozessierung und Auswahl des Integrationsbereiches kann bei der Messung einer Serie von

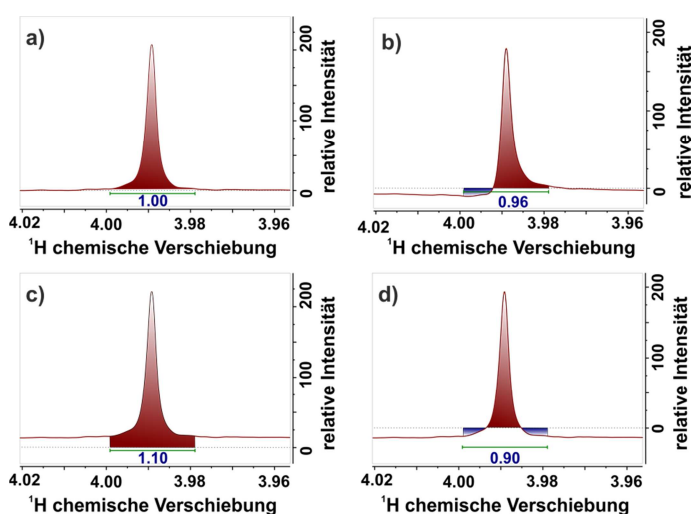


Abbildung 2-17: a) NMR Signal mit korrekt gewählten Integrationsbereich, Phasen- und Basislinienkorrektur. b) Integration eines NMR Signals mit Phasenfehler. Der Integralwert fällt zu klein aus, da auch eine negative Fläche im Integrationsbereich liegt. c) NMR Signal mit zu großem Integral verursacht durch eine zu niedrig liegende Basislinie und d) NMR Signal mit zu kleinem Integral durch zu hoch liegende Basislinie.

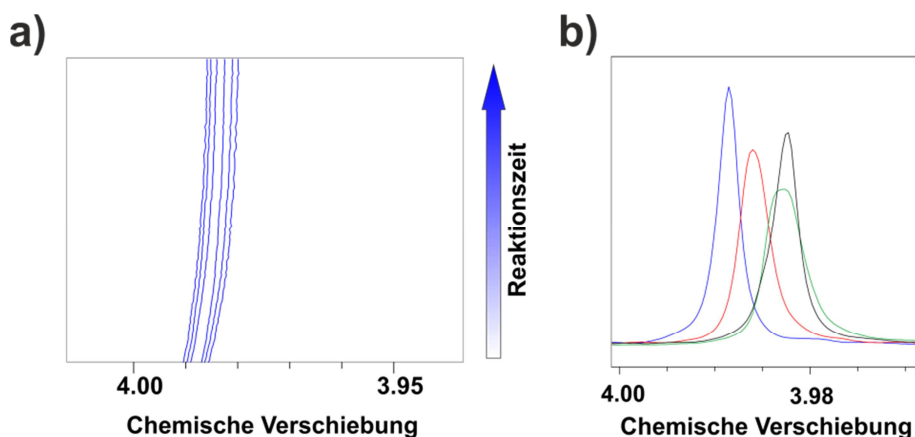


Abbildung 2-18: a) HDO Resonanz während einer Serie von ^1H Spektren mit Veränderung der chemischen Verschiebung und Signalbreite. b) Einzelspektren des HDO Signals aus a) anhand derer die Änderung der chemischen Verschiebung und Linienbreite verdeutlicht ist. Das schwarze Spektrum, wurde in derselben Serie an ^1H -NMR-Spektren nach Anwendung des automatischen Shims erhalten.

Spektren zur Messung einer Reaktionskinetik erschwert sein, wenn die Linienposition oder Linienbreite während der Reaktion variiert (Abbildung 2-18).

Solche Variationen können folgende Gründe haben: Durch Änderungen des pH-Wertes oder der Temperatur der Probe während der Messung können Resonanzfrequenzen verschoben werden. Auch die Entstehung paramagnetischer Spezies während der Reaktion kann über paramagnetische Relaxation^[158-160] zu einer Linienverbreiterung oder über Pseudokontakt-Verschiebungen^[161-163] zu einer Änderung der beobachteten chemischen Verschiebung führen. Die Signalform in NMR-Spektren kann zudem durch Magnetfeldinhomogenitäten negativ beeinflusst werden.^[164-166] Diese können während einer Reaktion auftreten, wenn z.B. Gase bei der Reaktion freierwerden oder Feststoffe ausfallen. Linienverbreiterungen können zudem durch chemischen Austausch verursacht werden.^[167-168] Bei der Reaktionsbeobachtung tritt auch häufig eine Signalüberlagerung von Edukten und Produkten auf. In der Regel werden zur Berechnung von Konzentrationen nach Möglichkeit basisliniengetrennte Signale der Reaktanten verwendet. Falls jedoch alle Signale überlagern, so können diese entfaltet (Dekonvolution) werden.^[169-170] In einem idealen System wären NMR Signale Lorentz-Linien. Durch verschiedene Faktoren wie z.B. Magnetfeldinhomogenitäten entspricht die Linienform jedoch meist einer Gauss-Kurve. Überlagern sich mehrere NMR Signale zu einem Multipllett, so stellt dieses Multipllett die Faltung der überlagernden Gauss-Signale dar. Somit können über Entfaltung die Linienpositionen und -breiten erhalten werden.

2.5.2. Messung von langsamen thermischen Reaktionen

Bei der Beobachtung langsamer Reaktionen ist die relativ lange Dauer klassischer NMR-Experimente unproblematisch und Reaktionen können in Echtzeit (*real-time*) beobachtet werden. Dabei werden in der Regel zunächst Signale der Reaktanten und Produkte in Spektren der jeweiligen Spezies identifiziert. Für langsame Reaktion ist es ausreichend die Reaktanten außerhalb des Spektrometers zu mischen und dann die Messungen zu starten. So konnten beispielsweise Thiel *et al.* eine ringschließende Metathesereaktion mittels NMR-Spektroskopie untersuchen und den Mechanismus genauer aufklären (Abbildung 2-19).^[171] Neben katalytischen Reaktionen können auch komplexe Reaktionsnetzwerke mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden. So gelang es Wieseke *et al.* mittels Tieftemperatur-NMR-Experimenten nachzuweisen, dass ein α -Chlor-*para*-

Chinodimethan das aktive Monomer bei der Herstellung von Poly(*para*-Phenylenvinyl)en über die Gilch-Route darstellt.^[172] Hierbei wurden das Prämonomer und die Base bei tiefen Temperaturen vermischt, sodass die Polymerisation weitestgehend unterdrückt ist. Im NMR-Spektrometer wurde die Mischung dann soweit aufgewärmt, dass das Prämonomer umgesetzt wurde. In weiteren Arbeiten aus der Gruppe Rehahn zum Mechanismus der Gilch-Route, konnte dies auch für Brommethyl-substituierte Ausgangsverbindungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie gezeigt werden.^[173] Eine Beobachtung der gesamten Reaktionskaskade in Echtzeit erfolgte in diesen Arbeiten jedoch nicht. Wie von Schönbein *et al.* demonstriert, lässt sich die ¹H-NMR-Spektroskopie

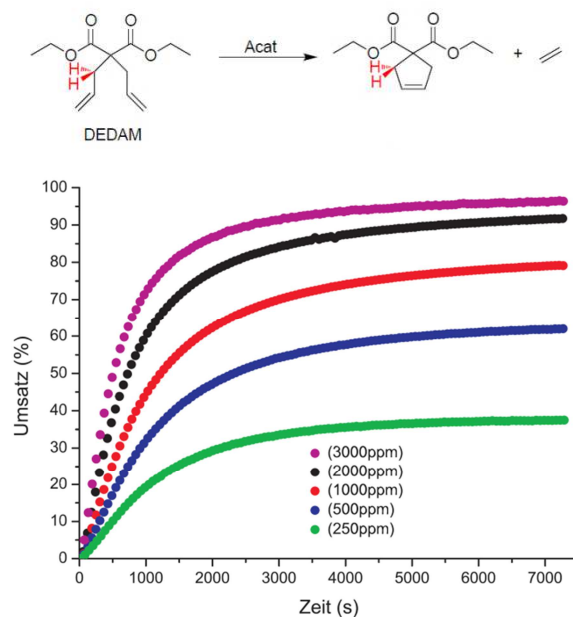


Abbildung 2-19: (oben) Untersuchte Ringschlussreaktionen. (unten) Umsatz-Zeitverläufe für Diethyldiallylmalonat (DEDAM) (α (DEDAM) = 0.1 mol/L) und unterschiedlichen Beladungen mit Präkatalysator in Toluol- d_6 bei 303 K (modifiziert nach Thiel *et al.*^[171]). [Reproduziert aus^[95]].

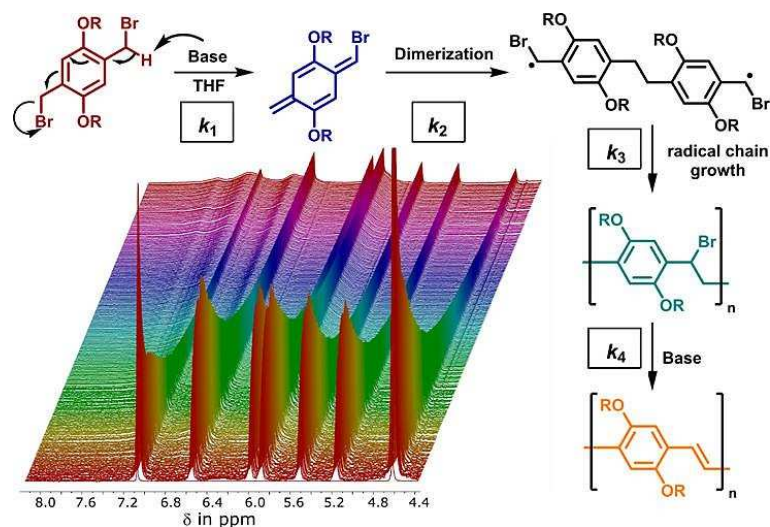


Abbildung 2-20: Reaktionsschema der Gilch Polymerisationskaskade und Wasserfallplot einer Serie von ¹H-NMR-Spektren bei -80°C in THF, die den Abbau des Prämonomers zeigt. [Reproduziert aus^[174] mit Genehmigung der American Chemical Society].

auch für die Beobachtung der Polymerisation eines Poly(*p*-phenylenvinylens) aus einem 1,4-bis(Brommethyl)-2,5-dialkoxybenzol Vorläufers über ein *p*-Chinodimethan bei tiefen Temperaturen in Echtzeit nutzen (Abbildung 2-20).^[174] Aus den Spektren konnten Konzentrations-Zeit-Verläufen der beteiligten Spezies erhalten werden. Damit ist es möglich Reaktionsraten der in der Reaktionskaskade auftretenden Reaktionen mit Hilfe von mathematischen Modellen zu bestimmen.

Auch hier ist die Reaktionsgeschwindigkeit hinreichend langsam, sodass eine Initiierung der Reaktion außerhalb des Spektrometers möglich ist, ohne dass die Totzeit und die dadurch fehlenden Daten negativ für die Auswertung der erhaltenen Ergebnisse sind.

2.5.3. Messung von schnellen thermischen Reaktionen

Auch die Beobachtung von Reaktionen die auf der gleichen Zeitskala oder schneller ablaufen als die NMR Messung ist prinzipiell möglich. Hierbei sind dann sowohl die zeitliche Auflösung des NMR Experiments als auch die Initiierung der zu beobachtenden Reaktion kritisch. Eine mögliche Lösung sind z.B. Stopped-Flow-Experimente, bei denen jedoch für jeden Zeitpunkt einer Kinetik eine Einzelmessung durchgeführt wird.^[175-177] Die Mischung der Reaktanten erfolgt durch Einspritzen in den Messbereich.

Alternativ kann auch ein Durchfluss-Aufbau genutzt werden, bei dem die Reaktionslösung kontinuierlich durch den aktiven Messbereich gepumpt wird.^[178-182] Die Mischung der Reaktanten erfolgt dabei in einer Mischkammer vor dem aktiven Messbereich. In solchen Aufbauten können durch Variation der Flussgeschwindigkeit verschiedene Zeitpunkte einer Reaktion erfasst werden, da die Reaktionsmischung bei höheren Flüssen schneller aus der Mischkammer in den aktiven Messbereich strömt als bei kleinen Flüssen.^[143,181,183-188]

Die Relaxation der Spins kann in Durchflussaufbauten vernachlässigt werden, da immer „frische“ Spins nachströmen. Die Idee, statt angeregte Spins erst relaxieren zu lassen, „neue“ Spins zu messen, kommt auch in Experimenten mit örtlich selektiver Anregung zum Tragen. So wurde von Wagner *et al.* ein NMR Experiment zur Messung sehr schneller Reaktionen (Abbildung 2-21) vorgestellt, bei dem nur kleine Teile der NMR-Proben durch selektive Pulse während eines

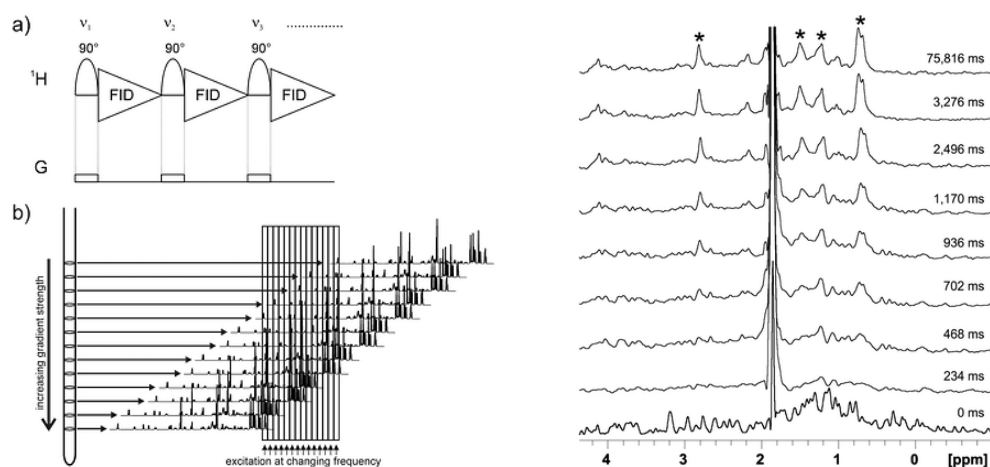


Abbildung 2-21: (links) Pulssequenz des von Wagner *et al.* vorgestellten Experiments mit ortsselektiver Anregung und (rechts) damit erhaltene ¹H-NMR-Spektren, mit denen die Entfaltung des Myoglobins auf der ms Zeitskala nach schneller pH Wert Änderung gemessen wurde. [Reproduziert aus ^[189] mit der Genehmigung der Royal Society of Chemistry]. (rechts)

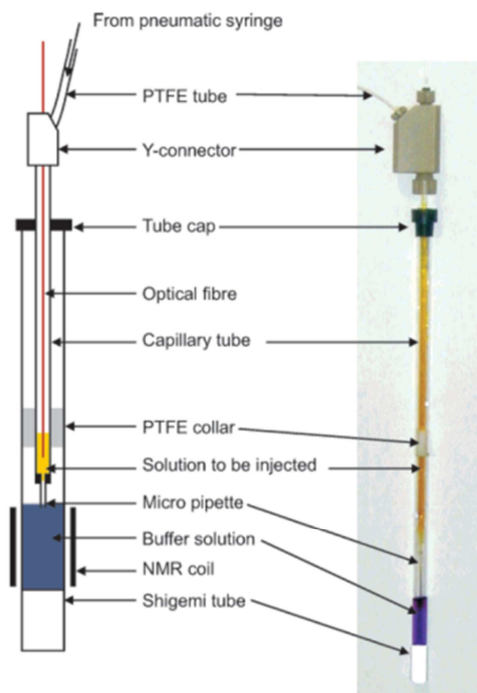


Abbildung 2-22: Aufbau der von Mok *et al.* vorgestellten Apparatur zur schnellen Mischung von Reaktanten und deren Belichtung zur Nutzung in Photo-CIDNP Experimenten [Reproduziert aus ^[190] mit Genehmigung von ACS].

Feldgradienten angeregt werden.^[189] Zur konsekutiven Messung werden die Anregungsfrequenz des Pulses und damit der Ort der Anregung variiert. So ist es möglich innerhalb der Probe immer „frische“ Spins anzuregen und eine Relaxationswartezeit zu umgehen. Wagner *et al.* konnten so die Entfaltung eines Myoglobins nach einer pH-Wert-Änderung auf der Mikrosekunden-Zeitskala beobachten. Bei Messungen von Kinetiken solch schneller Reaktionen in Standard-NMR-Röhrchen, müssen die Reaktanten jedoch innerhalb des Spektrometers gemischt werden, da die Totzeit für das Mischen außerhalb des Spektrometers im Vergleich zur Reaktionszeit sehr groß ist. Daher werden für solche Versuche spezielle Aufbauten (*Rapid Injection Devices*) benötigt, um die Reaktanten im Röhrchen zu mischen.^[177,190-192] Eine entsprechende Apparatur, welche die Mischung von Reaktanten im NMR-Röhrchen ermöglicht, wurde beispielsweise im Jahr 2003 von Mok *et al.* präsentiert (Abbildung 2-22).

Das von Wagner *et al.*^[189] vorgeschlagene Experiment kann auch zur Quantifizierung von organischen Reaktionen auf der Minutenskala verwendet werden (Abbildung 2-23).^[192] Dabei wurde die basisch induzierte Esterhydrolyse von Ethylacetat als Testreaktion verwendet, um die zeitliche Auflösung sowie die Qualität der erhaltenen Spektren mit denen aus „klassischen“ ¹H-NMR-Experimenten erhaltenen Daten zu Vergleichen. Die Hydrolyse des Ethylacetats wurde mit Hilfe eines *Rapid Injection Devices* im NMR-Röhrchen initiiert. Die Reaktion wurde dann in Echtzeit mit einer zeitliche Auflösung ca. 3 Spektren pro Minute mit dem „klassische“ ¹H-NMR-Experiment ohne selektive Anregung und 60 Spektren pro Minute für das von Wagner *et al.*^[189] vorgeschlagene Experiment mit selektiver Anregung beobachtet. Neben dieser stark erhöhten zeitlichen Auflösung bietet das ¹H-Experiment mit räumlich selektiver Anregung der Spins auch den Vorteil, dass Magnetfeldinhomogenitäten einen kleineren Einfluss auf die erhaltenen Linienformen hat, da immer nur kleine Teile der Probe beobachtet werden.

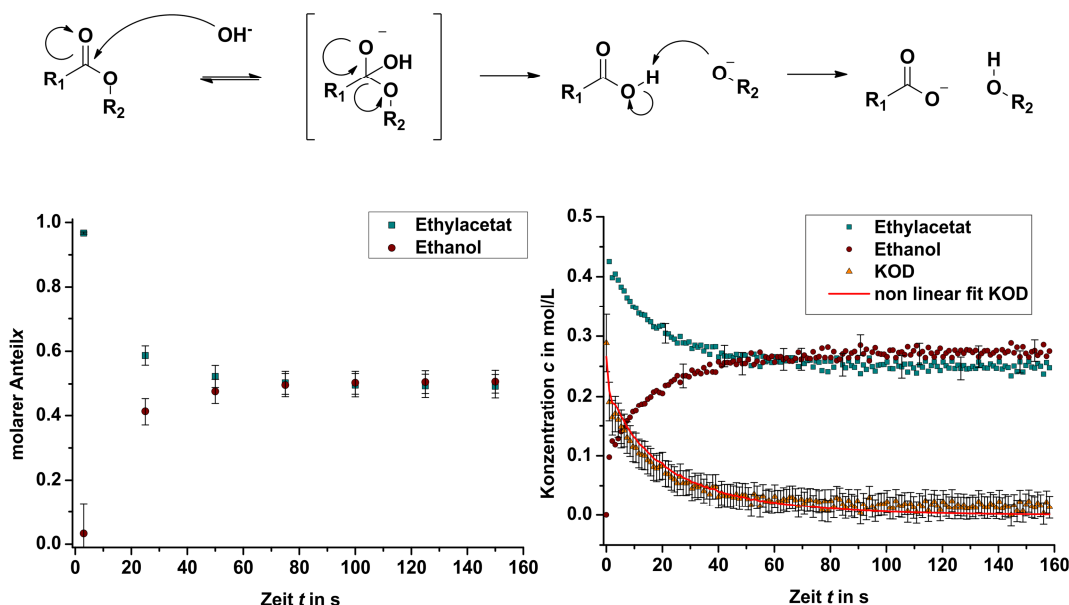


Abbildung 2-23: (oben) Reaktionsmechanismus der untersuchten basisch vermittelten Hydrolyse von Ethylacetat. (unten links) Verlauf der molaren Anteile des Edukts Ethylacetat und des Produkts Ethanol erhalten aus einer Serie von „klassischen“ ^1H -NMR-Spektren ohne selektive Anregung der Probe mit einer zeitlichen Auflösung von ca. 3 Spektren pro Minute. (unten rechts) Konzentrations-Zeitverlauf des Edukts Ethylacetat, der Base KOD und des Produkts Ethanol erhalten aus einer Serie von ^1H -NMR-Spektren mit räumlich selektiver Anregung und einer zeitlichen Auflösung von 60 Spektren pro Minute.

2.5.4. Mehrdimensionale NMR-Experimente zur Reaktionsbeobachtung

Aus den gezeigten Beispielen wird der Nutzen von eindimensionalen NMR-Experimenten für die Verfolgung von Reaktionen ersichtlich. Ein großer Vorteil der NMR-Spektroskopie, nämlich die eindeutige Zuordnung von Atomen, kann aber meist nur mit Hilfe von mehrdimensionalen Experimenten erfolgen. Mehrdimensionale Experimente liefern weitere Informationen zur Signalzuordnung, weisen aber deutlich längere Messzeiten als eindimensionale Experimente auf und sind nur schwierig für quantitative Messungen einsetzbar. Nichts desto trotz konnten auch mehrdimensionale NMR-Experimente zur Beobachtung von Reaktionen eingesetzt werden. Hierbei kommen vor allem Experimente zum Einsatz, die eine schnellere Aufnahme der Spektren erlauben. Dies können Experimente wie UltraFast^[193-197] oder ASAP^[198-200] sein oder das lineare Aufnahmeschema eines Standard-Experiments wird durch das sog. Non-uniform Sampling^[201-206] (NUS) ersetzt. Die Anwendung der UltraFast Technik auf die Beobachtung von Reaktionen wurde beispielsweise in der Gruppe Herrera demonstriert.^[207-208]

Wie in diesem Abschnitt beschrieben, ist es für die Beobachtung thermischer Reaktion mit der NMR-Spektroskopie unter Umständen notwendig Reaktanten im NMR-Spektrometer zu mischen. Das gleiche gilt auch für die Beobachtung von photochemischen Reaktionen, hier muss Licht als „Reaktant“ in die NMR-Proben gebracht werden.

2.6. Belichtungsexperimente in der NMR-Spektroskopie und -Imaging

Die Belichtung von Proben in NMR und MRI Experimenten, kann durch verschiedene Gründe motiviert sein. Die Belichtung der Probe kann, in sog. Photo-CIDNP^[209-212] Experimenten, zur Erzeugung von Radikalen genutzt werden, um die Signalintensitäten durch Hyperpolarisation zu

erhöhen. Für solche Experimente eignen sich beispielsweise Flavine^[213], aromatische Ether^[214] oder Aminosäuren.^[215] Dabei werden im Spektrum nach einem Laserpuls absorptive Signale mit erhöhter Intensitäten und emissive Signale beobachtet (Abbildung 2-24 b).

Neben der Hyperpolarisation durch photochemisch erzeugte Radikale in CIDNP Experimenten, lässt sich auch *para*-Wasserstoff, in Phip^[216] Experimenten, zu Hyperpolarisation verwenden. In sog. Pump-Probe^[217-219] Experimenten lässt sich der Wasserstoff auch durch Laserpulse austauschen und so eine Hyperpolarisation erzeugen.

Weiterhin kann die Belichtung in MRI Experimenten die Verwendung von lichtschtbaren Kontrastmitteln ermöglichen, wie u.A. von Heitman *et al.* demonstriert (Abbildung 2-24).^[220] Das gezeigte „Plattenspielmolekül“ kann durch Belichtung aus seinem diamagnetischen elektronischen Grundzustand (links) in einen paramagnetischen Triplett-Zustand (rechts) angeregt werden. Dadurch kann das Molekül zur Beeinflussung der Relaxationsraten genutzt werden und so als Kontrastmittel eingesetzt werden. Bei Bestrahlung mit UV-Licht erhöht sich beispielsweise der Kontrast in einem Phantom aus Agarosegel durch das „Plattenspielmolekül“ in seinem paramagnetischen Zustand (Abbildung 2-25 links, grüner Kasten) im Vergleich zur Messung bei Belichtung bei 465 nm, in welcher der „Plattenspieler“ in seinem diamagnetischen Zustand vorliegt (Abbildung 2-25 links, lila Kasten). In einer neueren Arbeit von Stadler *et al.* werden die photo-schaltbaren magnetischen Eigenschaften des „Plattenspielmoleküls“ zur Verkürzung der Relaxationswartezeiten und damit Beschleunigung von NMR-Experimenten eingesetzt.^[221]

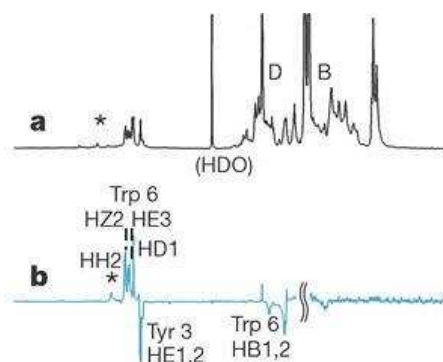


Abbildung 2-24: ¹H-NMR-Spektren einer Proteinprobe (a) vor Belichtung ohne Photo-CIDNP Signalverstärkung und (b) mit Photo-CIDNP verstärkten Signalen. [Reproduziert aus ^[222] mit Genehmigung der Nature Publishing Group].

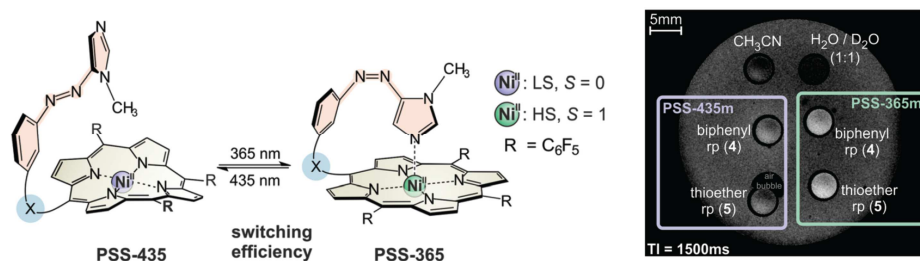


Abbildung 2-25: (links) Strukturen der Photoisomere des lichtschtbaren „Plattenspielmoleküls“, welches als Kontrastmittel eingesetzt werden kann und (rechts) MRI Aufnahme eines Agarosegel Phantoms mit lokal eingebrachtem Kontrastmittel belichtet bei 435 (lila Kasten) und 365 nm (grüner Kasten). Der Kontrast im Photostationären Zustand bei UV-Belichtung (365 nm) ist größer als bei Belichtung mit sichtbarem Licht [Reproduziert aus ^[220], publiziert durch die Royal Society of Chemistry]

In beiden Fällen wird Licht als Hilfsmittel zur Verbesserung der Sensitivität und Schnelligkeit der magnetischen Resonanz genutzt. Die dritte Möglichkeit, warum ein Interesse an der Belichtung von NMR-Proben besteht, ist, dass eine photochemische Reaktion mittels NMR-Spektroskopie beobachtet werden soll. Auf diesen Aspekt bildet das Hauptthema dieser Arbeit und wird in Kapitel 2.6.2 näher erläutert. In allen drei Fällen ist es erforderlich eine entsprechende Probe kurz vor oder während der Messung zu belichten. Der in Kapitel 2.5 beschriebene Ansatz von Mok *et al.*^[190] ist dabei nur eine von mehreren Möglichkeiten eine NMR-Probe zu belichten.

2.6.1. Experimenteller Aufbau von In-Situ Belichtungsexperimenten

In der Literatur sind verschiedene Ansätze zur Belichtung von NMR-Proben beschrieben. Im Wesentlichen lassen sich diese Ansätze in drei Kategorien unterteilen. Zum einen kann in einem Durchflussaufbau außerhalb^[223] des Spektrometers belichtet werden und die Reaktionsmischung dann in das Spektrometer gepumpt werden oder zum anderen kann die Probe innerhalb des Spektrometers belichtet werden. Bei Belichtung innerhalb des Spektrometers kann, wie von Gomez *et al.* gezeigt, ebenfalls ein Durchflussaufbau für Photo-CIDNP Experimente genutzt werden, wobei das Licht durch einen Wellenleiter in den Messbereich der verwendeten Microcoil geleitet wird.^[224] Für die Belichtung statischer Proben im NMR-Spektrometer wird entweder der NMR-Probenkopf so modifiziert, dass die Probe via Wellenleiter und Prismen von der Seite oder von unten belichtet werden kann (Abbildung 2-25 A-C).^[217,220] Alternativ wird ein flexibler Wellenleiter von oben in das NMR-Röhrchen eingeführt und die Probe von innen belichtet (Abbildung 2-25 D-F).^[225-226] Wie von Kuprov *et al.* gezeigt, können Silica-Wellenleiter stufenweise mit HF geätzt werden, um eine homogene Belichtung der Probe zu erreichen.^[227]

Unabhängig vom verwendeten Aufbau zur Belichtung der Probe können verschiedene Lichtquellen, wie Breitbandlampen (mit oder ohne Filter) und Laser eingesetzt werden. Feldmeier *et al.* konnten zeigen, dass kostengünstige LEDs mit direkt auf den Emitter angebrachten Lichtwellenleitern geeignet sind NMR-Proben während der Messung homogen zu belichten und für die Untersuchung verschiedener photochemischer Reaktionen genutzt werden können (Abbildung 2-27 links).^[228-230] Im Vergleich zum Ansatz von Kuprov *et al.*^[227] wird der Wellenleiter nicht in direkten Kontakt mit

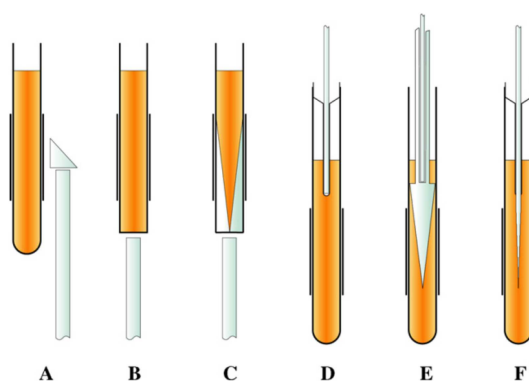


Abbildung 2-26: Aufbauten zur Belichtung von NMR-Proben während der Messung von NMR-Spektren. Die Belichtung erfolgt von außerhalb der Probe (A-C) oder durch einen Silica-Wellenleiter ohne (D) oder mit modifizierter Spitze (E-F). [Reproduziert aus ^[227] mit Genehmigung von Elsevier]

der Probenlösung gebracht, sondern in einem coaxial Einsatz in das NMR-Röhrchen eingesetzt. Dies hat den Vorteil, dass die saure Oberfläche des angerauten Silikas keine Reaktion mit der Probenlösung eingehen kann. Der Wellenleiter wird nicht mit HF angeätzt, sondern durch Sandstrahlen angeraut, sodass die Präparation der Spitze einfacher ist. Die Kopplungseffizienz zwischen LED und Wellenleiter kann z.B. durch Intensitätsmessungen von Photo-CIDNP Signalen gemessen werden. Das Entfernen der Kunststofflinse der LED ermöglicht den direkten Kontakt von Wellenleiter und Emitter, dies erhöht die Lichtintensität im NMR-Röhrchen messbar (Abbildung 2-27 rechts: A-C).

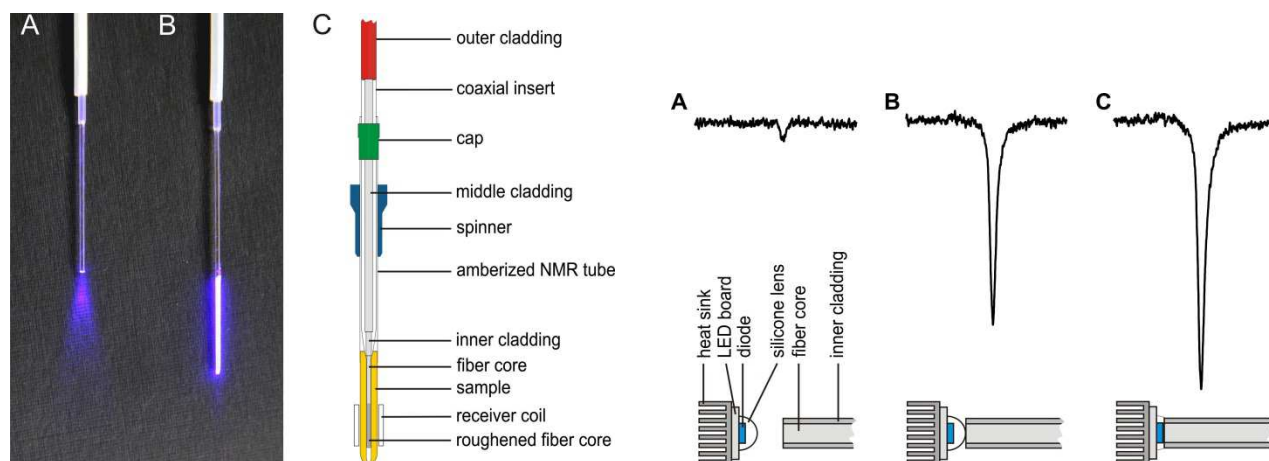
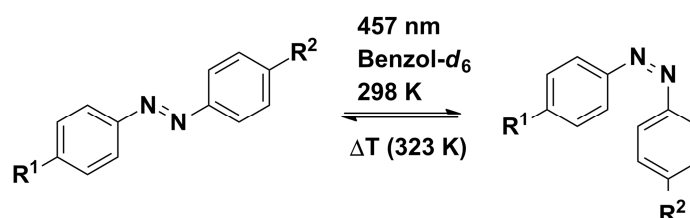


Abbildung 2-27: (links) Fotografie eines nicht angerauten (A) und angerauten (B) Wellenleiters sowie Zeichnung des Belichtungsbaus von Feldmeier *et al.*^[228] mit NMR-Röhrchen und coaxial Einsatz. Der Wellenleiter ist auf der gesamten Höhe des aktiven Messvolumens angeraut, um eine homogene Belichtung in diesem Bereich zu erzielen. (rechts) Photo-CIDNP Signale von Riboflavin Tetraacetat, im Fall, dass der Wellenleiter Abstand zur LED hat (A), direkt auf der Plastiklinse der LED aufliegt (B) und direkt auf dem Emitter der LED aufliegt (C) [Reproduziert aus ^[228] mit Genehmigung von Elsevier].

2.6.2. Untersuchung photochromer Systeme mittels NMR-Spektroskopie

Der Einsatz der NMR-Spektroskopie zur Untersuchung photochromer Systeme bietet zum Einen die Möglichkeit die Struktur von Photoisomeren zu bestimmen und zum Anderen z.B. thermisch Isomerengleichgewichte oder photostationäre Zustände zu quantifizieren.^[231] So untersuchen Tait *et al.* beispielsweise die *Cis-Trans*-Isomerisierung von Azobenzol und verschiedene seiner Derivate mit NMR-Spektroskopie, wobei die Probe im NMR-Röhrchen über einen Lichtwellenleiter von oben bestrahlt wurde (Schema 2-16).^[119] Durch die *in situ* Belichtung mittels Laser (457 nm Emissionswellenlänge) konnten ¹H-NMR-Spektren von Azobenzol in deuteriertem Benzol zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen thermischem Gleichgewicht und dem photostationären Zustand erhalten werden (Abbildung 2-28 links). Nach Ausschalten der Lichtquelle kann, bei erhöhter Temperatur, auch die thermische Rückreaktion beobachtet werden (Abbildung 2-28 rechts). Durch diesen Ansatz ist die vollständige Zuordnung der ¹H Signale der *trans* und *cis* Isomere des Azobenzols und seiner Derivate Methylgelb, Dispers Orange 3 sowie Dispers Rot 1



Schema 2-16: Photochemisch induzierte *Cis-Trans*-Isomerisierung von Azobenzolen untersucht mittels NMR-Spektroskopie in Verbindung mit Bestrahlung der Probe (Laser, 457 nm Emission) in deuteriertem Benzol.

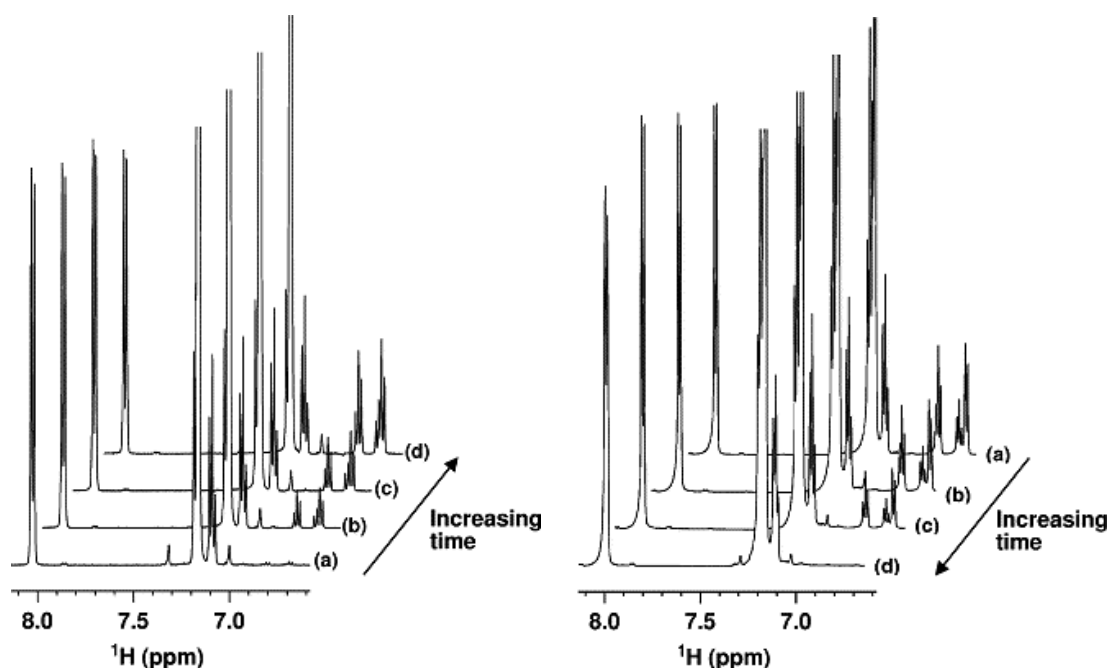


Abbildung 2-28: (links): 1D ¹H-NMR-Spektrum von Azobenzol, (a) vor der Bestrahlung und nach (b) 8 min, (c) 12 min und (d) 120 min kontinuierlicher Bestrahlung bei 457 nm. Alle Spektren wurden bei 298 K aufgenommen. (rechts): 1D ¹H-NMR-Spektrum einer Probe von Azobenzol, welche zuvor durch Bestrahlung bei 457 nm in einen photostationären Zustand gebracht wurde, nach (a) 0 h, (b) 6 h, (c) 10 h und (d) 50 h in der Dunkelheit. Alle Spektren wurden bei 323 K aufgenommen. [Reproduziert aus ^[119] mit Genehmigung von Elsevier]

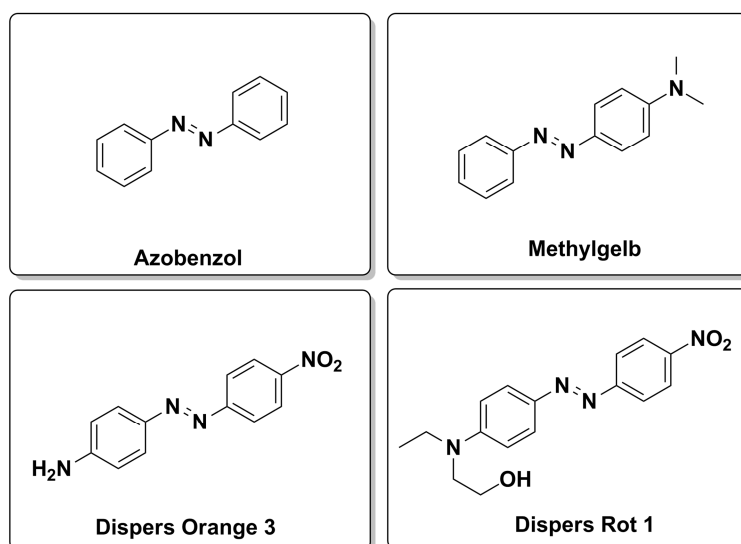


Abbildung 2-29: Strukturen der von Tait *et al.* mittels *in situ* Belichtungsexperimenten untersuchten Azoverbindungen.

zugänglich (Abbildung 2-29). Die thermische Relaxation von Dispers Orange 3 ($\tau_{1/2}=1$ s) und Dispers Rot 1 ($\tau_{1/2}=65$ s) erfolgt schnell auf der NMR Zeitskala. Daher ist die Erzeugung eines photostationären Zustandes, mit einem ausreichend hohen Anteil des Photoisomers bei der Strukturaufklärung der *Cis*-Photoisomere hilfreich da so auch mehrdimensionale NMR-Experimente genutzt werden können. Wie von Tait *et al.* anhand von COSY, NOESY und EXSY Experimenten, für Dispers Orange 3 und Dispers Rot 1 gezeigt, können mit *in situ* Belichtungsexperimenten auch Systeme untersucht werden, welche sehr schnell thermisch relaxieren.^[119] Dies trifft z.B. auch auf Spirooxazine zu. Die Untersuchung schnell relaxierender Photoisomere kann zwar auch erfolgen, indem eine Probe bei tiefen Temperaturen außerhalb des Magneten belichtet wird und dann bei tiefen Temperaturen vermessen wird, wie von Nakamura *et al.*^[232] gezeigt. Hierbei konnten ^1H - ^1H NOEs zur Bestimmung der Konfiguration erhalten werden, da die Relaxation des Merocyanin hinreichend unterdrückt ist. Hierbei zeigt sich, dass vorwiegend das *transoide* TTC Isomer des Merocyanins gebildet wird. Das *cisoide* Isomer CTC wird in geringen Mengen ebenfalls nachgewiesen. Jedoch können beispielsweise keine ^1H - ^{13}C Korrelationen bestimmt werden, da die erforderliche Messzeit die Relaxationszeit selbst bei niedrigen Temperaturen überschreitet. Aus diesem Grund untersuchten Delbaere *et al.* Spirooxazine mittels *in situ* Belichtungs-Experimenten (Abbildung 2-30).^[233] Durch diese Vorgehensweise konnten auch ^{13}C chemische Verschiebungen der

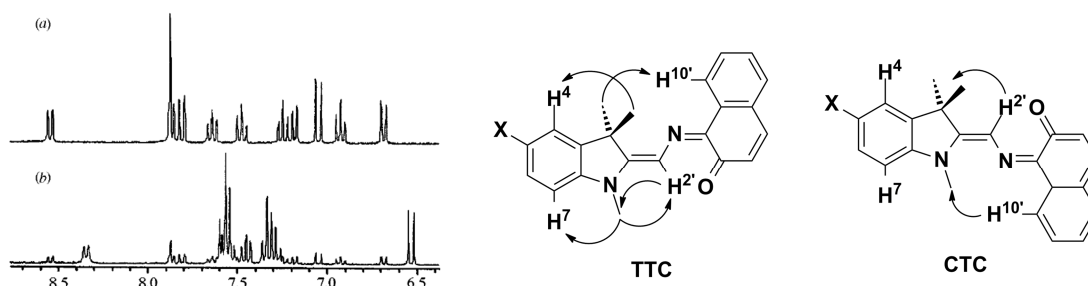


Abbildung 2-30: (links) ^1H -NMR-Spektren des Spirooxazins vor (a) und während der Belichtung (b). [Reproduziert aus ^[233] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry]. (mittig und rechts): NOE Kontakte die eine Diskriminierung der TTC und CTC Isomeren des merocyanins eines Spirooxazins erlauben.

offenen Form erfasst werden. In den ^1H -NMR-Spektren unter Belichtung wird ein Signalsatz für die Merocyanin-Form beobachtet. Zur Bestimmung der Konfiguration wurden 1D und 2D ROESY Experimente genutzt und die Ergebnisse von Nakamura *et al.*^[232] konnten bestätigt werden. (Abbildung 2-30 rechts). Aus den NOE Intensitäten wird abgeschätzt, dass das TTC Isomer in größeren Anteilen als das CTC Isomer vorliegt. Da nur ein Signalsatz beobachtet wird, muss ein schneller Austausch^[145] zwischen den beiden Isomeren angenommen werden. Der gezeigte Ansatz lässt sich auch zur Untersuchung anderer Spirooxazine^[234-236], Naphtofurane^[237] als auch Systeme mit mehreren photochromen Einheiten, wie ein von Szalóki *et al.* untersuchtes substituiertes Dithienylethen mit acht Schaltzuständen^[238], einsetzen.

Analog zur Untersuchung von Spirooxazinen, können auch Nitrospiropyrane mittels *in situ* Belichtung im NMR untersucht werden (Schema 2-17).^[94] Durch die *in situ* Belichtung mittels einer Breitbandlampe und einer LED konnte jeweils die Bildung des Merocyanins in DMSO bei RT gemessen werden (Abbildung 2-31). Dabei wird bei Belichtung mit der Breitbandquelle ein höherer Anteil an Merocyanin gemessen, was auf die höhere Intensität dieser Quelle im Vergleich zur LED zurückgeführt wird. Die Bestrahlung mit einer roten LED führt zu einer Erniedrigung der Merocyanin-Konzentration, sodass die thermischen Gleichgewichts-konzentration unterschritten wird. Die thermische Relaxation aus diesem Ungleichgewicht erfolgt auf einer vergleichbaren Zeitskala, wie die Relaxation aus den photostationären Zuständen bei UV Belichtung. Die Verwendung des *in situ* Ansatzes ermöglicht auch hier die Messung von mehrdimensionalen NMR-Spektren (Abbildung 2-31). Dadurch konnten erstmal eine teilweise Zuordnung von ^{13}C NMR Signalen dieses Spiropyrans erfolgen.



Schema 2-17: Reversible photoinduzierte ringöffnende Reaktion des Nitrospiropyrans zur offenen Merocyaninform.

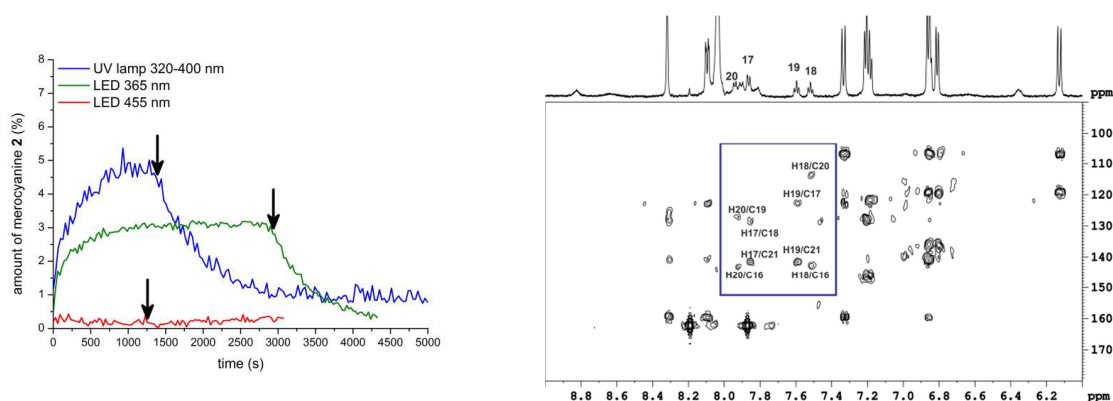


Abbildung 2-31: (links) Relativer Anteil des Merocyanins, extrahiert aus ^1H -NMR-Spektren gemessen in $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 K, bei Belichtung mit einer Breitbandlampe (blau), einer UV LED (grün) und einer roten LED (rot) sowie nach dem Ausschalten der jeweiligen Lichtquellen. (rechts) ^1H - ^{13}C HMBC Spektrum einer Mischung von Spiropyran und Merocyanin in $\text{DMF}-d_7$ bei 250 K. ^1H - ^{13}C -Korrelationen des Merocyanins sind durch die farbige Box markiert [Reproduziert aus^[94] mit Genehmigung von Wiley].

3. Aufgabenstellung

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Forschungsarbeiten zur Photochemie und NMR-spektroskopischen Beobachtung (photo-)chemischer Umwandlungen zeigen das Potential dieser Technik. Weltweit werden in vergleichsweise wenigen Gruppen NMR-Experimente mit *in situ* Belichtung zur Beantwortung verschiedener photochemischer Fragestellungen durchgeführt. Die Anzahl der zu untersuchenden Systeme (bereits bekannte sowie neuartige) und interessante Fragestellungen überschreitet bei weitem die derzeitigen Kapazitäten für entsprechende Messungen.

Wie im Abschnitt 2.6 dargelegt, ist für die Charakterisierung photochemischer Reaktionen oder Identifizierung von Intermediaten in solchen Reaktionen mittels NMR-Spektroskopie ein Aufbau zur Belichtung innerhalb des Magneten notwendig, falls a) die Reaktion reversibel ist und die Relaxation schnell auf der NMR-Zeitskala ist oder b) Konzentrationsprofile während der Belichtung erfasst werden sollen. Der von Feldmeier *et al.*^[228] vorgestellte Aufbau aus einer LED und einem Silika-Wellenleiter bietet den Vorteil, dass LEDs vergleichsweise kostengünstig, einfach austauschbar und mit verschiedenen Emissionswellenlängen erhältlich sind (Abbildung 3-1).

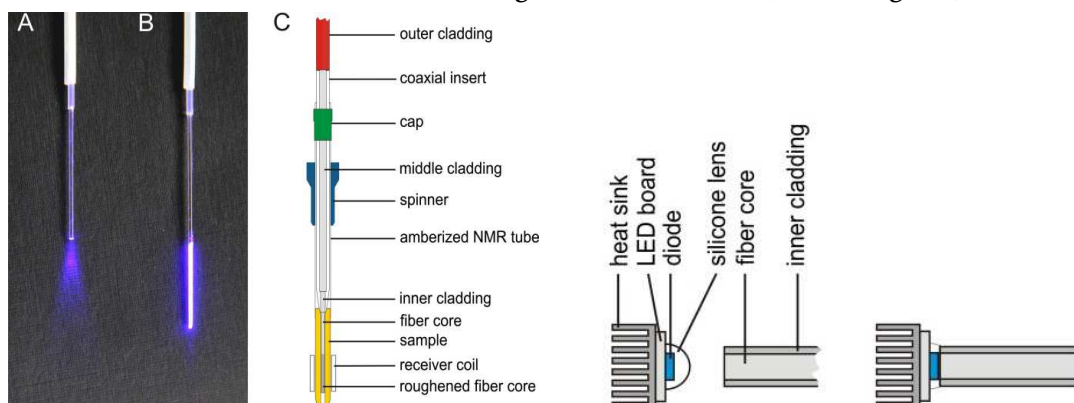


Abbildung 3-1: (links) Fotografie eines nicht angerauten (A) und angerauten (B) Wellenleiters sowie (C) Zeichnung des Belichtungsbaus mit NMR-Röhrchen und coaxial Einsatz von Feldmeier *et al.*. Der Wellenleiter ist auf der gesamten Höhe des aktiven Messvolumens angeraut, um eine homogene Belichtung in diesem Bereich zu erzielen. (rechts) schematische Darstellung der Kopplung von LED und Wellenleiter [Reproduziert aus ^[228] mit Genehmigung von Elsevier].

Die Verwendung von LEDs verspricht somit eine hohe Flexibilität in Hinsicht auf die Anwendbarkeit auf verschiedene photochemische Fragestellungen. Bei der Verwendung von LEDs und auch anderen Lichtquellen, können durch den Anwender verschiedene Anforderungen definiert werden. Der einfachste Aufbau umfasst die Lichtquelle und einen Wellenleiter, die miteinander gekoppelt werden. Bei solch einem einfachen Aufbau, muss die Belichtungsdauer manuell durch Betätigen eines Schalters oder z.B. über Zeitschaltuhren gesteuert werden. Dies kann zu einer Ungenauigkeit der Belichtungsdauer führen. Daher ist es wünschenswert, die Lichtquelle z.B. vom Spektrometer-Computer oder über das NMR-Spektrometer selbst fernzusteuern. Weiterhin kann die Erfassung der Betriebsparameter, wie Betriebsströme oder Spannungen von Interesse sein. Der ideale Aufbau bietet also:

- Flexibilität hinsichtlich der verwendeten LEDs
- Direkte Kopplung von LED und Wellenleiter für höchste Effizienz
- Kann über den Spektrometer-Computer oder das Spektrometer gesteuert werden
- Die Betriebsparameter können während des Betriebs erfasst werden

Da in der Regel nicht alle diese Anforderungen von kommerziell erhältlichen LED Setups erfüllt werden, soll ein entsprechender Aufbau im Rahmen dieser Arbeit modular aufgebaut werden.

Wie in Abschnitt 2.4 dargelegt, spielt für die Geschwindigkeit photochemischer Reaktionen, neben den photophysikalischen Eigenschaften der an einer Reaktion beteiligten Spezies, auch die Lichtintensität eine maßgebliche Rolle. Daher soll der Aufbau hinsichtlich des in der Probe anliegenden Photonenflusses untersucht werden. Dies soll sowohl über optische Messungen als auch mittels eines photochemischen Aktinometers erfolgen. Mit Hilfe von *in situ* Belichtungsexperimenten können anschließend photochemische Reaktionen im NMR-Spektrometer untersucht werden. Die zu gewinnenden Daten umfassen a) NMR-Parameter, wie beispielsweise chemische Verschiebungen der beteiligten (meta)-stabilen Spezies, die zur Strukturaufklärung dienen können (Abbildung 3-2 links) und b) aus NMR-Parametern berechnete Größen, wie Konzentrationsänderungen der beteiligten Spezies während der Reaktion (Abbildung 3-2 rechts). Letztere können dann wiederum für eine Analyse der Reaktionskinetik herangezogen werden, sodass Modellvorstellungen der untersuchten Reaktion überprüft werden können.

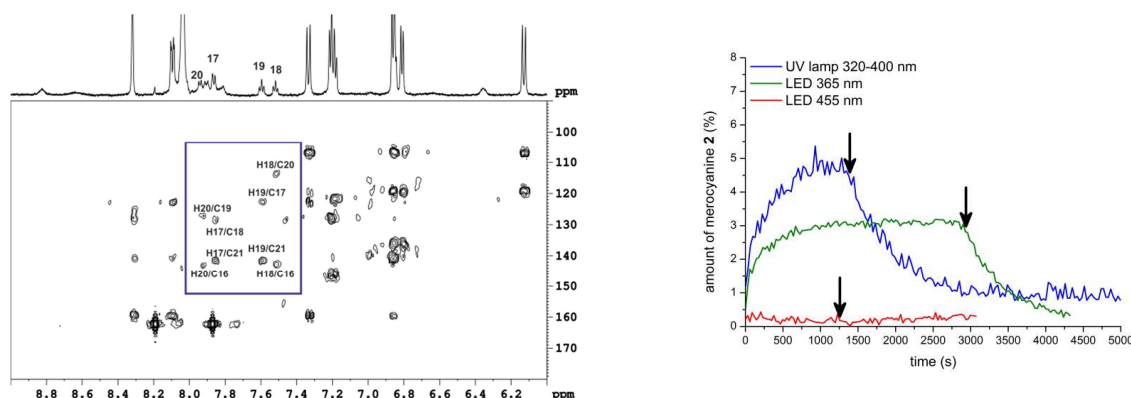


Abbildung 3-2: (links) ^1H - ^{13}C HMBC Spektrum einer Mischung von Spiropyran und Merocyanin in $\text{DMF-}d_7$ bei 250 K. ^1H - ^{13}C -Korrelationen des Merocyanins sind durch die farbige Box markiert. (rechts) Relativer Anteil des Merocyanins, extrahiert aus ^1H -NMR-Spektren, gemessen in $\text{DMSO-}d_6$ bei 300 K, bei Belichtung mit einer Breitbandlampe (blau), einer UV LED (grün) und einer roten LED (rot) sowie nach dem Ausschalten der jeweiligen Lichtquellen. [Reproduziert aus ^[94] mit Genehmigung von Wiley]

Im folgenden Abschnitt 4. wird zunächst der Belichtungsaufbau und dessen Charakterisierung beschrieben (Projekt A). Im Anschluss folgen drei Projekte, bei denen photochrome Substanzen untersucht wurden. Dies umfasst die Untersuchung von Spiropyranen und Spirooxazinen (Projekt B), eines Azobenzol-1,3,5-Benzoltricarboxyamids (Projekt C) und 5-Phenyl-Azopyrimidinen (Projekt D).

Darauf folgen die Beschreibungen der Untersuchung einer selenvermittelten farbstoffsensibilisierten Laktonisierung (Projekt E) und der Untersuchung der photochemisch induzierten Gilch-Polymerisation zur Synthese eines Poly-(*p*-Phenylenvinyl)s (Projekt F).

Für die in dieser Dissertation gezeigten Projekte wird zu Beginn des entsprechenden Kapitels im nachfolgenden Ergebnisteil eine Motivation mit einer detaillierten spezifischen Aufgabenstellung gegeben.

4. Ergebnisse

Im folgenden Kapitel werden der Belichtungsaufbau (Projekt A) sowie die erzielten Ergebnisse für verschiedene photochrome Systeme (Projekt B bis D) sowie zu zwei irreversiblen photochemischen Reaktionen (Projekt E und F) dargestellt und diskutiert.

Projekt A: Aufbau und Charakterisierung eines LED Setups für *In-Situ* Belichtungs-experimente in der NMR-Spektroskopie

A.1 Aufbau LED-Steuerung

Generell ist zum Betrieb einer LED nur eine Konstantstromquelle notwendig. Durch die in Kapitel 3 genannten Anforderungen muss der Aufbau um Möglichkeiten erweitert werden, damit die LED nicht nur mit Strom versorgt wird, sondern auch vom Spektrometer-Computer aus gesteuert und relevante Betriebsparameter erfasst werden können. Ein entsprechender Ansatz ist in den folgenden Abschnitten dargelegt.

A.1.1 Elektronik LED

Eine unkomplizierte Weise den Aufbau modular zu realisieren ist die Verwendung von „Tinker Forge“ Bausteinen, welche für Lehre und Forschung entwickelt worden sind.^[239] Das System bietet eine Vielzahl an verfügbaren modularen Bauteilen, die durch Zusammenstecken verbunden werden können. Alle Bauteile können entweder durch vorgefertigte oder selbst geschriebene Programme betrieben werden. Als Grundlage für den Belichtungsaufbau wird neben dem Master Brick genannten Grundbaustein (Abbildung 4-1, links), ein Baustein mit Relais zur Schaltung der LED Stromversorgung (Abbildung 4-1, rechts), ein Baustein zur Kommunikation über LAN (Abbildung 4-2, links) sowie ein Baustein zur Messung von Strömen und Spannungen (Abbildung 4-2, rechts) verwendet. Die beschriebenen Komponenten werden dann so verbunden, dass die Steuerung der LED entweder über eine USB- oder Netzwerkverbindung mit dem Spektrometer-Computer erfolgen kann. Vom Spektrometer-Computer kann somit über den Relaisbaustein der Stromkreis, der die Konstantstromquelle versorgt, geöffnet oder geschlossen werden und somit die LED ein- und ausgeschaltet werden. Über ein 12 V (2 A) Gleichstrom-Steckernetzteil mit Hohlstecker wird die

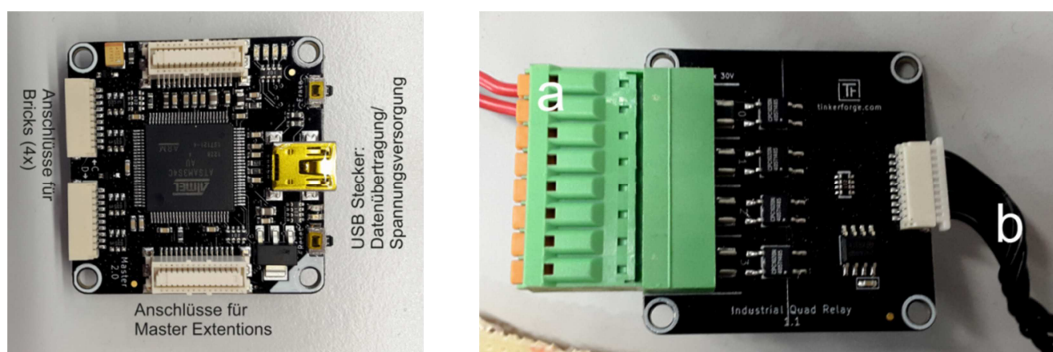


Abbildung 4-1: (Links) Tinker Forge Master Brick zur Steuerung von Erweiterungen und zur Verbindung mit einem Computer via USB-Verbindung. (Rechts) Relais Modul „Industrial Quad Relay“ zur Schaltung des LED Stromkreises (a) über das Tinker Forge Modul (Anschluss an Master Brick über Kabel (b)).

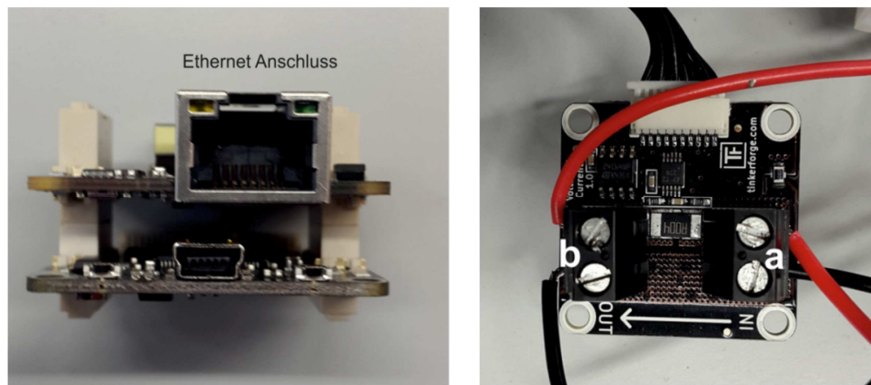
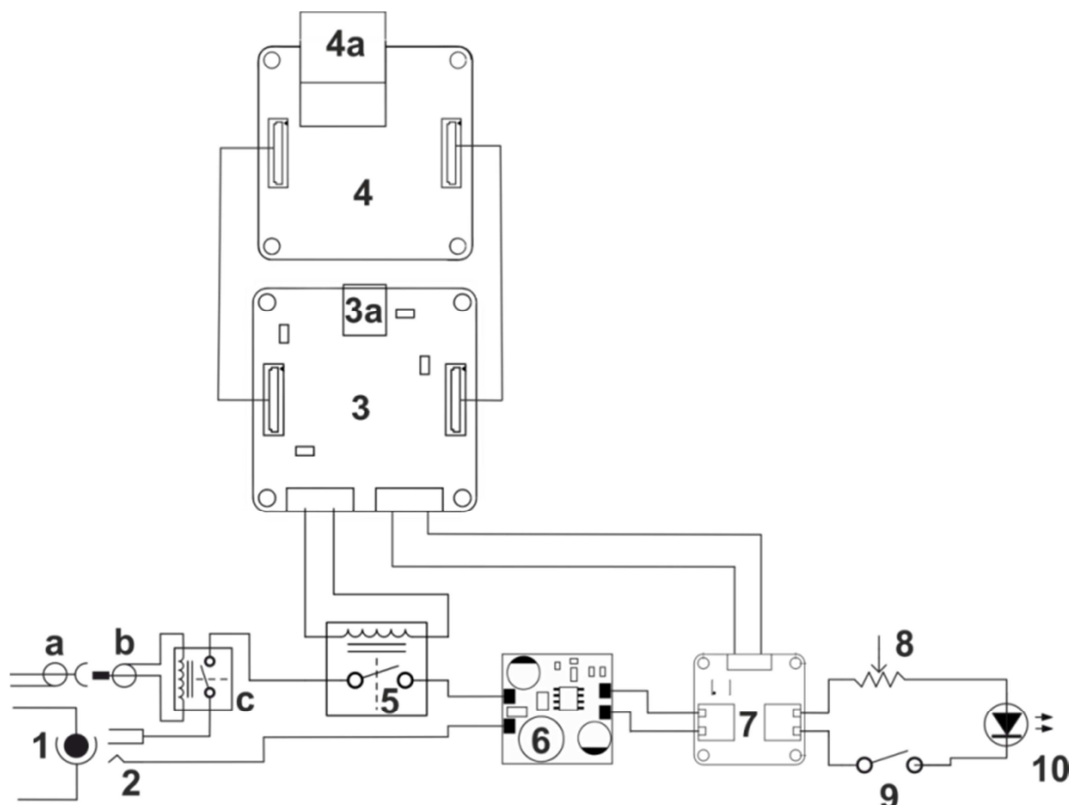


Abbildung 4-2: (links) Stapel aus Master Brick und Ethernet Master Extension zur Ansteuerung des Tinker Forge via Ethernet-Verbindung. (rechts) Tinkerforge Modul „Voltage/Current Bricklet“ zur Messung der an der LED anliegende Stromstärke und Spannung mit den Anschlüssen (a) zum Relais und (b) zur LED.

LED-Steuerung mit Spannung versorgt (Schema 4-1). Der angelegte Gleichstrom mit konstanter Spannung, der vom Steckernetzteil (1) abgenommen wird, wird in der Konstantstromquelle (6) in einen konstanten Strom von 500 mA mit variabler Spannung gewandelt. Die Spannung und Stromstärke werden im Amperemeter Brick (7) gemessen und die Messdaten an den Masterbrick (3) übermittelt. Im Konstantstromkreis sind ein Drehpotentiometer zur manuellen Steuerung der Stromstärke (8), ein mechanischer Schalter (9) und die LED (10) in Reihe geschaltet.



Schema 4-1: Schaltplan der aufgebauten LED-Steuerung mit (1) 12 V (2 A) Gleichstrom-Steckernetzteil mit Hohlstecker, (2) passende DC Steckerbuchse (5,5 mm aussen, 2,1 mm innen), (3) Tinker Forge Masterbrick mit USB-Anschluss (3a), mit dem Masterbrick verbundene Etherneterweiterung (4), 2A Relais (5) Konstantstromquelle (6) und Amperemeter (7). Drehpotentiometer (8), mechanischer Schalter (9) und die LED (10). BNC Verbindung (a und b) und zusätzliches Relais (c), über das die Apparatur mit TTL Signalen aus der Spektrometer-Konsole gesteuert werden kann.

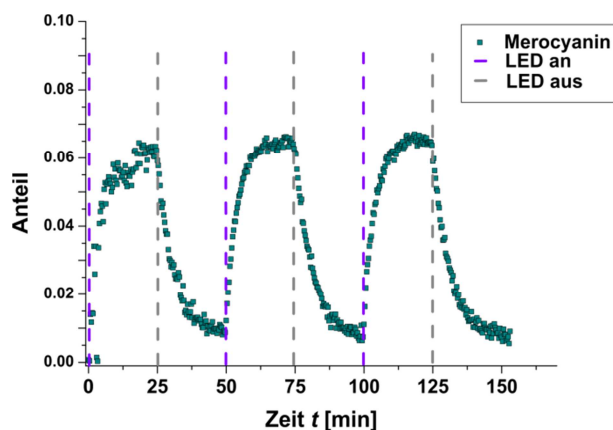


Abbildung 4-3: Anteil eines Merocyanins, extrahiert aus einem pseudo 2D ^1H -NMR-Spektrum, während mehrerer Belichtungszyklen mit UV-Licht (365 nm). Die LED wurde dabei aus der verwendeten Pulssequenz gesteuert.

Die Synchronisierung mit dem NMR-Spektrometer erfolgt über eine BNC Verbindung (a und b), wobei TTL Signale zur Schaltung eines zusätzlichen Relais (c) genutzt werden können. Durch diese zusätzliche Verbindung, kann die LED durch Befehle in der Pulssequenz des NMR Experiments über ein zusätzliches Halbleiterrelais ein- und ausgeschaltet werden (siehe Kapitel 6.2.1.4 und Anhang 7.4). Dies kann z.B. dafür genutzt werden, mehrere Schaltzyklen eines photochromen Systems zu untersuchen, ohne dass die Lichtquelle manuell ein- und ausgeschaltet werden muss (Abbildung 4-3). Dies ermöglicht es prinzipiell auch Langzeitexperimente mit definierten Belichtungs- und Dunkelzeiten durchzuführen, um beispielsweise Zersetzungsreaktionen genauer zu untersuchen.

A.2 Intensitätsmessungen

Zur Untersuchung photochemischer Reaktionen ist die Kenntnis der Emissionseigenschaften der verwendeten Lichtquelle von enormer Bedeutung, da das eingestrahlte Licht maßgeblich für die Reaktion ist. Dabei sollte a) die Lichtintensität und b) die Emissionswellenlänge während der gesamten Reaktion konstant sein. Beide Parameter hängen von den Betriebsparametern wie Stromstärke, Spannung und Temperatur der verwendeten LED ab. Daher werden diese Emissionseigenschaften der verwendeten LEDs beim a) Einschalten der LED und b) dem kontinuierlichen Betrieb mit der zuvor beschriebenen LED-Steuerung untersucht. Beide genannten Parameter lassen sich mit einer sog. Ulbrichtkugel in Kombination mit einem kalibrierten UV/Vis Spektrometer (beispielsweise mit CCD oder CMOS Array) messen. Experimentelle Details zur in dieser Arbeit verwendeten Ulbrichtkugel und zum UV/Vis finden sich im Experimententeil (Abschnitt 6.1.8).

A.2.1 Charakterisierung des Schaltverhaltens der LEDs

Das Schaltverhalten der verwendeten LEDs und der LED-Steuerung sind von Interesse, da zunächst nicht bekannt ist, ob und in welchem Zeitraum die maximale Emissionsintensität erreicht wird und wie stabil diese Intensität emittiert wird. Im Sinne der Reaktionsbeobachtung sollte jedoch sichergestellt sein, dass die Emissionsintensität zu jedem Zeitpunkt während der Reaktion stabil ist, da sonst eine Variation beobachteter Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten kann. Ohne Kenntnis der Emissionsstabilität könnte dies gegebenenfalls als chemische Eigenschaft fehlinterpretiert

werden, sodass falsche Rückschlüsse hinsichtlich des Reaktionsmechanismus gezogen werden könnten. Besonders kritisch ist die Phase direkt nach dem Anschalten der LED, da im Unterschied zu Breitband-Lichtquellen in der Regel kein Shutter verwendet wird. Breitband-Lichtquellen werden vor der eigentlichen Belichtung eingeschaltet, damit eine stabile Betriebstemperatur (und damit eine stabile Lichtemission) erreicht werden kann. Für die verwendeten LEDs ohne Shutter ist dies nicht möglich. Daher wird das Anschaltverhalten hinsichtlich der Lichtemission untersucht.

Messungen der integralen Lichtintensität lassen sich zur Charakterisierung des Anschaltverhaltens der LED-Stromversorgung nutzen. Hierzu werden Emissionsspektren mit sehr kurzen Integrationszeiten aufgenommen. Für die Nichia SMD LED UV NCSU275 werden beispielsweise Emissionsspektren mit $100\ \mu\text{s}$ Integrationszeit aufgenommen. Nach Schließen des Stromkreises durch das Relais steigt die Emissionsintensität zwischen zwei Messungen sprunghaft an (Abbildung 4-4). Anschließend fällt die Intensität leicht ab. Daraus lässt sich zunächst schließen, dass die LED-Steuerung innerhalb des Zeitraums von $100\ \mu\text{s}$ die notwendige Betriebsstromstärke bereitstellen kann. Im beobachteten Zeitraum fällt die Emissionsintensität jedoch nach Einschalten ab und erreicht innerhalb der Experimentdauer von 20 Sekunden kein stabiles Niveau.

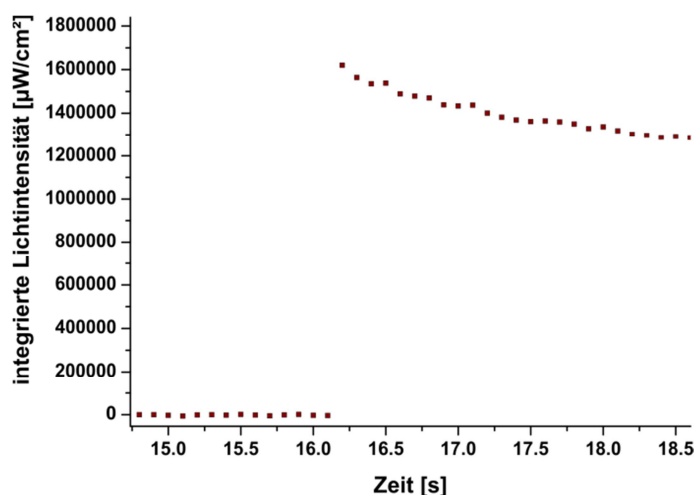


Abbildung 4-4: Integral der Emissionsintensität von 350 bis 420 nm, mit sprunghaftem Anstieg der Emission von 0 auf den Maximalwert nach Schließen des Relais.

A.2.2 LED Emissionsintensitäten und Wellenlängen bei kontinuierlichem Betrieb

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, liefern die LEDs nach Einschalten nicht unmittelbar stabile Emissionsintensitäten. Daher werden die Emissionsintensitäten und auch Wellenlängen über längere Zeiträume beobachtet. Dabei fällt auf, dass neben der absinkenden Emissionsintensität auch die Emissionswellenlänge nicht unmittelbar stabil ist (Abbildung 4-5). Den Datenblättern der LEDs kann entnommen werden, dass beide Parameter sowohl von der Stromstärke, der Spannung als auch der Temperatur abhängen (siehe Anhang 7.1). Es ist daher anzunehmen, dass der Abfall der Intensität und die Variation der Emissionswellenlänge der LED durch einen Nichtgleichgewichtszustand zwischen Stromstärke, Spannung und Temperatur zurückzuführen ist. Um dies genauer zu untersuchen, wird vergleichsweise eine LED ohne zusätzlichen passiven Kühlkörper betrieben. Dabei wird beobachtet, dass sowohl der Abfall der Intensität als auch die Änderung der

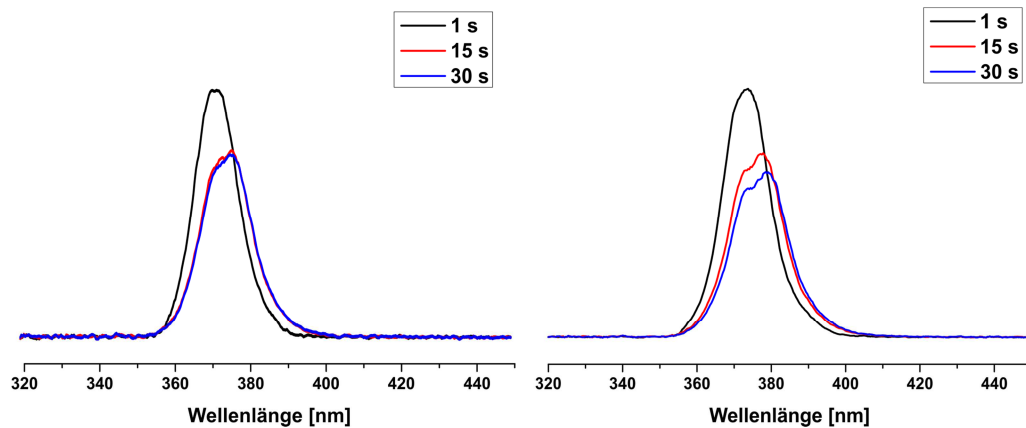


Abbildung 4-5: Emissionsspektren der Nichia SMD LED UV NCSU275 (links) auf einem Aluminiumkühlkörper und (rechts) ohne zusätzlichen Kühlkörper jeweils 1 s, 15 s und 30 s nach Einschalten des Stroms (500 mA). Für die Messung der Emissionsspektren erfolgen vier Scans mit einer Integrationszeit von je 250 ms.

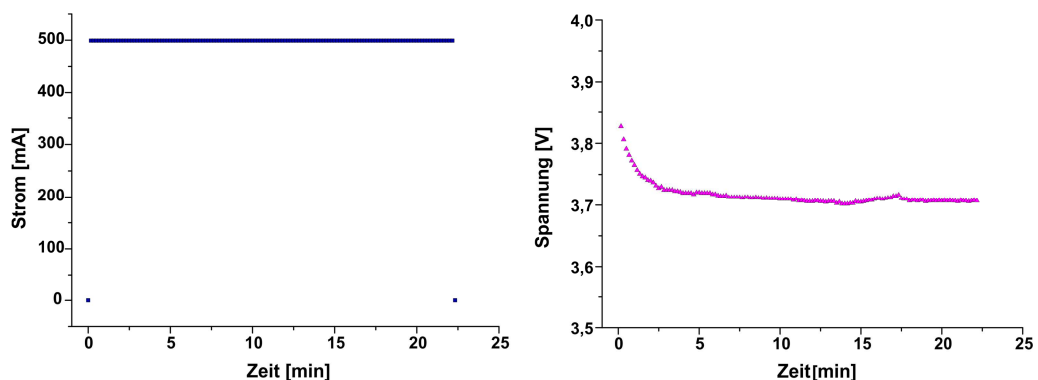


Abbildung 4-6: (links) Stromstärke I und (rechts) Spannung U während der Intensitätsmessung mit der ungekühlten LED.

Emissionswellenlänge größer ausfallen, als bei der LED mit passivem Kühlkörper (Abbildung 4-5). Parallel zur Messung der Emissionsintensität und Wellenlänge, wird in der LED Steuerelektronik auch die Spannung und Stromstärke an der LED gemessen (Abbildung 4-6). Hierbei wird festgestellt, dass die Stromstärke I während der gesamten Messung einen konstanten Wert von 500 mA aufweist, sodass Schwankungen in der Stromstärke nicht für das Abfallen der Intensität in Frage kommen. Der Spannungsverlauf weist jedoch ebenfalls eine Absenkung auf. Somit kann die Emissionsintensität entweder abfallen, weil die Spannung zunächst nicht konstant ist oder die Spannung und Intensität fallen ab, da die Temperatur der LED nicht konstant ist.

Um dies genauer zu untersuchen, wird der Abfall der Emissionsintensität über den Integralwert über den gesamten Wellenlängenbereich für a) die ungekühlte LED, b) die passiv gekühlte LED bei 500 mA Strom und c) eine ungekühlte LED bei 700 mA Strom in Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Für die passiv gekühlte LED bei 500 mA wird ein Abfall des Integralwerts auf ca. 85 % des initialen Werts innerhalb einer Minute beobachtet (Abbildung 4-7 links). Im Falle der ungekühlten LED fällt das Integral über einen Zeitraum von mehreren Minuten auf ca. 60 % der maximalen Leistung ab. Dann wird ein stabiles Niveau erreicht (Abbildung 4-7 links). Für eine LED anderen Typs (NCSU276A), die mit einem höheren Konstantstrom betrieben wird, wirkt sich das Fehlen eines Kühlkörpers noch drastischer aus. Hier fällt das Integral auf ca. 30 % des initialen Wertes ab. Die LED emittiert bei dieser Lichtintensität auch über längere Zeiträume konstant (Abbildung 4-7 rechts). Aus diesen Beobachtungen kann geschlossen werden, dass nach Einschalten

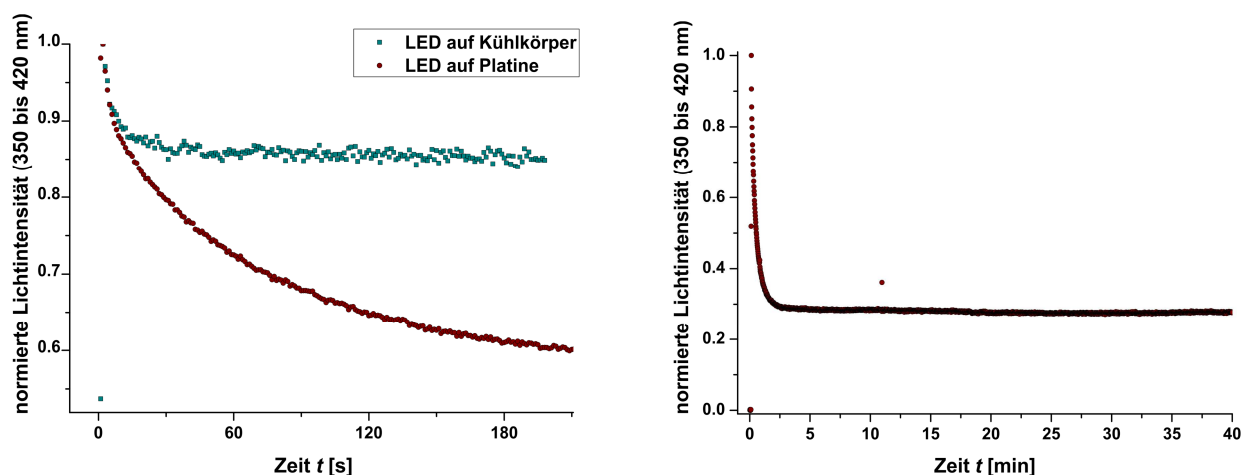


Abbildung 4-7: (links) Normierte Integrale der Lichtintensität der Nichia SMD LED UV NCSU275, mit und ohne zusätzlichen Aluminiumkühlkörper, im spektralen Bereich von 350 bis 420 nm in Abhängigkeit von der Betriebsdauer. (rechts) Normierte Integrale der Lichtintensität (350 bis 420 nm) der Nichia SMD LED UV NCSU276A ohne Aluminiumkühlkörper.

der LEDs zunächst ein thermisches Gleichgewicht erreicht werden muss, was bei Vorhandensein eines Kühlkörpers schneller erfolgt und bei einer niedrigeren Temperatur auftritt als bei LEDs ohne Kühlkörper. Die Variation der Spannung ist nicht Ursache sondern ebenfalls eine Folge des initialen thermischen Ungleichgewichts. Für die Verwendung zur Belichtung von NMR-Proben werden LEDs daher immer auf einem Kühlkörper aufgebracht, um eine entsprechend hohe Lichtintensität zu erzielen. Der initiale Lichtabfall ist unproblematisch, solange keine sehr schnellen Reaktionen auf der Subminutenskala untersucht werden sollen. Sollen solche Reaktionen untersucht werden, so kann versucht werden, durch Verbesserung der Kühlung beispielsweise durch Verwendung eines Lüfters schneller ein thermisches Gleichgewicht (bei einer kleineren Temperatur) zu erreichen. Die Verwendung eines Shutters ist prinzipiell auch möglich, jedoch kann der Wellenleiter dann nicht direkt auf den Emittor aufgebracht werden. Um zu große Verluste bei der Einkopplung zu vermeiden, sind dann entsprechende optische Bauteile zu verwenden, um das in großem Winkel abgestrahlte Licht auf den Wellenleiter zu fokussieren. Hierbei wird der Kostenvorteil von LEDs gegenüber anderen Lichtquellen evtl. aufgehoben.

A.2.3 Gezielte Variation der Lichtintensität

Die Lichtintensität kann durch die Variation des angelegten Stroms über ein Drehpotentiometer gesteuert werden. Beispielsweise kann die Emissionsintensität einer UV LED (Nichia UV NCSU275) zwischen ca. 40 und 220 mW/m² variiert werden (Abbildung 4-8). Problematisch hierbei ist allerdings, dass der Widerstand des Drehpotentiometers und somit die Lichtintensität nicht linear mit der Position des Potentiometers variiert und damit eine genaue Einstellung der anliegenden Stromstärke schwierig ist. Generell wäre eine entsprechende Steuerung der Lichtintensität dann wünschenswert, wenn eine zu beobachtende Reaktion auf der NMR-Zeitskala sehr schnell abläuft. In solch einem Fall kann die Verringerung der Lichtintensität genutzt werden, um die Reaktionsgeschwindigkeit zu reduzieren. Für die in den folgenden Kapiteln beschriebenen photochemischen Systeme stellten zu hohe Reaktionsgeschwindigkeiten kein Problem dar, sodass die LEDs in der Regel bei voller Leistung betrieben wurden. Falls jedoch eine reproduzierbare Variation der Lichtintensität benötigt wird, kann der Aufbau so modifiziert werden, dass die Stromstärken durch Pulsweitenmodulation kontrolliert werden können.

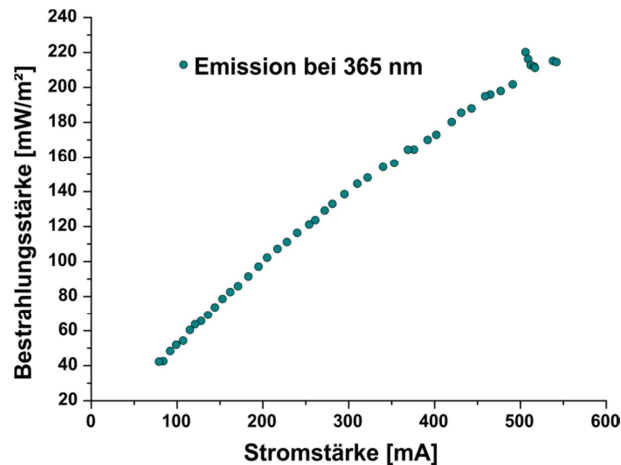


Abbildung 4-8: Bestrahlungsstärken in Abhängigkeit der an die LED angelegten Stromstärke, gemessen mittels einer Ulbricht-Kugel und einem UV/Vis-Spektrometer.

A.2.4 Optische Kopplung von LED und Wellenleiter

Wie in der Einführung zu Beginn des Kapitels beschrieben, ist eine möglichst hohe Kopplungseffizienz zwischen Lichtquelle und Wellenleiter wünschenswert. Wie von Feldmeier *et al.* beschrieben, können die Kunststofflinsen, die auf den meisten kommerziell erhältlichen LED aufgebracht sind, entfernt werden, um den Wellenleiter in direkten Kontakt mit dem Emitter zu bringen.^[228] In der Praxis werden bei dieser Prozedur die Emitter aber häufig zerstört, da beispielsweise Leiterbahnen in den Kunststoff eingebettet sind. Als Alternative, können LEDs verwendet werden, welche keine Kunststofflinse, sondern eine flache Oberfläche aufweisen (Abbildung 4-9 links). Diese ermöglichen eine direkte Kopplung ohne Modifikation der LED, wobei der Wellenleiter mechanisch fixiert wird (Abbildung 4-9 rechts). Die Kopplungseffizienz hängt im Wesentlichen vom Emissionswinkel und Emitterfläche der LED sowie dem Akzeptanzwinkel und Durchschnitt des Wellenleiters ab.^[240] LEDs ohne Kunststofflinsen weisen in der Regel relativ weite Emissionswinkel auf. Daher sollte auch der Akzeptanzwinkel des Wellenleiters möglichst hoch gewählt werden. Für den in dieser Arbeit verwendeten Aufbau wird ein Wellenleiter mit einem Durchmesser von 1 mm gewählt, der die Emitterfläche der verwendeten LEDs nahezu vollständig bedeckt.

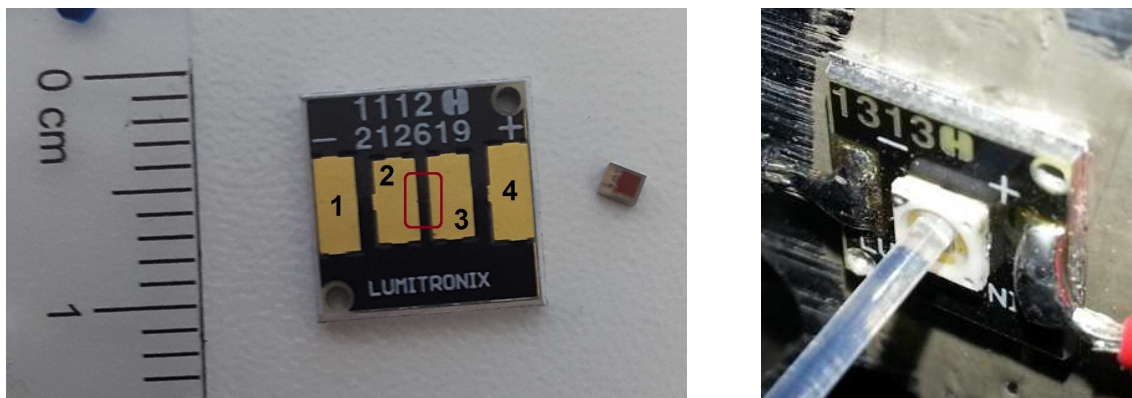


Abbildung 4-9: (links) 10 mm Aluminium Platine und Luxeon Z Emitter mit Lötkontakten für 1 und 4 Anschluss an die Stromversorgung und 2 und 3 für den Emitter und Luxeon Z Emitter. Der Emitter wird auf der Platine im rot markierten Bereich positioniert. (rechts) Nichia UV LED auf Kühlkörper mit gekoppeltem Silicawellenleiter.

A.2.5 Belichtung der Probe

Die Belichtung von NMR-Proben soll analog zur Feldmeier *et al.* erfolgen.^[228] Daher wird ein Wellenleiter mit 1 mm Durchmesser in einem Koaxialeinsatz verwendet, der im Gegensatz zu Feldmeier *et al.* jedoch mit Hilfe eines Sandpapiers (Details in Kapitel 6.2.4) und nicht über Sandstrahlung über die gesamte Höhe des aktiven Messbereichs des NMR-Spektrometers angeraut wird (Abbildung 4-10). In der gezeigten Photographie ist das Ende des Wellenleiters nicht bis zum Boden des Röhrchens geschoben, um die unterschiedlichen Lichtintensitäten an der angerauten Fläche und der Wellenleiterspitze zu veranschaulichen. Es wird ersichtlich, dass die Intensität des seitlich ausgekoppelten Lichtes schwächer als die Lichtintensität an der Spitze des Wellenleiters ist. Für die Praxis bedeutet dies, dass für eine Belichtung mit maximaler Intensität der Wellenleiter nicht bis zu Boden des Röhrchens geschoben werden darf. Für eine homogene Belichtung der Probe sollte dies jedoch sehr wohl erfolgen. Die Position des Wellenleiters hat nicht nur Einfluss auf die Lichtintensität, mit der die Probe belichtet wird, sondern auch auf die Magnetfeldhomogenität. Die Verwendung des Koaxialeinsatz an sich führt bereits zusätzliche flüssig/fest bzw. fest/gas Phasengrenzen ein, die zu Magnetfeldinhomogenitäten führen können. In Messungen, die mit eingetauchtem Wellenleiter durchgeführt werden, kann in der Regel jedoch keine massive Verschlechterung der Linienform festgestellt werden. Es empfiehlt sich die Multipllettstruktur

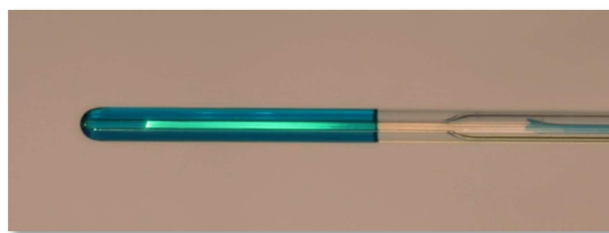


Abbildung 4-10: Photographie einer Bromthymolblau-Probe, die belichtet wird. Gut erkennbar sind die angerauten Bereiche des Silika-Wellenleiters sowie die heller leuchtende Spitze des Wellenleiters.

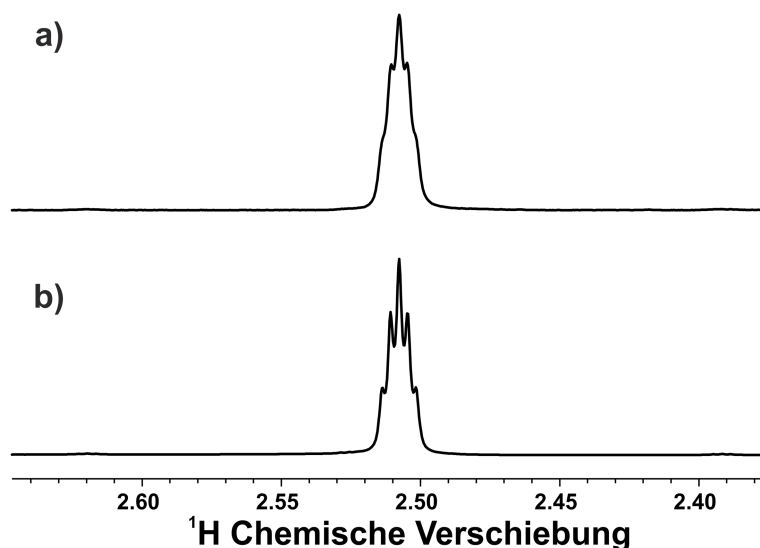


Abbildung 4-11: Ausschnitt aus ¹H-NMR-Spektren die das Restprotonen-Signal des Lösemittels DMSO-*d*₆ in (a) einer Probe mit eingesetztem Koaxialeinsatz und Wellenleiter und (b) ohne den Einsatz mit Wellenleiter zeigen. Die Magnetfeldhomogenität in der x,y-Ebene ist im Fall des eingesetzten Koaxialeinsatzes mit Wellenleiter (a) etwas schlechter als in der Probe ohne Einsatz (b), was sich durch die schlechter aufgelöste Feinstruktur des Lösemittelsignals äußert.

deutrierter Lösemittel für die Bewertung der Qualität der Magnetfeldhomogenität heranzuziehen (Abbildung 4-11). Im Fall einer geringeren Homogenität wird eine schlechtere Auflösung der Feinstrukturen der gemessenen Signale erwartet.

Die Lichtintensität, welche tatsächlich in die Probe abgestrahlt werden kann, ist deutlich geringer, als die in Abschnitt A.2.2 dargestellten Werte. Dies hat mehrere Gründe:

- Die Bestrahlung der Probe erfolgt durch einen Silikawellenleiter. Die Einkopplung des von der LED emittierten Lichtes erfolgt nicht verlustfrei, da der Abstrahlwinkel der LED (60° für die Nichia NCSU275) den Akzeptanzwinkel α des Wellenleiters (23° für die TECS-Clad Multimode Optical Fiber) überschreitet.
- Weiterhin zeigen Silikawellenleiter im UV-Wellenlängenbereich eine sehr viel höhere Dämpfung als im sichtbaren Bereich des Spektrums (siehe Anhang 7.2). Da in der Regel Wellenleiter mit einer Länge von mindestens 4 m notwendig sind, wird die Intensität des eingekoppelten Lichtes deutlich abgedämpft, bevor es die Probe erreicht.
- Die Dämpfung des Wellenleiters hängt u. A. auch vom Radius ab, mit dem der Wellenleiter gebogen wird. Für den verwendeten Wellenleiter beträgt der maximale (Langzeit-) Biegeradius 10 cm.^[241] Dieser wird im Aufbau nicht überschritten. Durch Ab- und Aufbau sowie Aufrollen des Wellenleiters zur Lagerung können jedoch über längere Zeit Beschädigungen auftreten.
- Das Wellenleitermaterial kann durch UV-Licht beschädigt werden (Photodegradation, Solarization), wodurch die Dämpfung mit der Zeit zunehmen kann. Laut Angabe des Herstellers^[242] (Thorlabs) des verwendeten Wellenleiters, findet Photodegradation in Silikawellenleitern vor allem bei Wellenlängen kleiner 300 nm statt, sodass bei Verwendung von LEDs mit 365 nm die Photodegradation des Wellenleitermaterials im Vergleich zu oben genannten Faktoren vermutlich eine untergeordnete Rolle spielt.

Zur Abschätzung der Lichtintensität, welche die Probe erreichen kann, werden die zuvor beschriebenen Intensitätsmessungen mit der Ulbrichtkugel wiederholt, wobei anstatt der LED die angeraute Spitze des an die LED gekoppelten Wellenleiters in der Ulbrichtkugel platziert wird.

Für eine Nichia NCSU275 ergibt sich beispielsweise eine Lichtintensität (350 bis 420 nm) von $1663 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Am Emitter hat diese LED eine Gesamtleistung von 148 mW auf einer Fläche von $6,15 \text{ mm}^2$. Daraus ergibt sich eine Leistung von $2,406 \text{ W}/\text{cm}^2$. Dies entspräche einer Dämpfung ca. um den Faktor 1450, bei einer Länge des Wellenleiters von ca. 5 m. Hierbei ist anzumerken, dass Ulbrichtkugeln für die Messungen von punktförmigen Lichtquellen konzipiert sind, sodass ein entsprechender Fehler beim Messen einer zylindrischen Lichtquelle auftritt. Die Belichtungsintensität hängt zudem durch die Dämpfung des Wellenleiters stark von der Länge des Wellenleiters ab. Für eine möglichst hohe Intensität sollte dementsprechend ein möglichst kurzer Wellenleiter verwendet werden. Für eine Messung mit kürzerem Wellenleiter (ca. 3,5 m) wird ein Wert von $4840 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ erhalten. Die Dämpfung ist in diesem Fall auf einen Faktor von ca. 500 reduziert.

Für die kinetische Betrachtung photochemischer Reaktionen ist die Angabe der Lichtleistung in Watt/m^2 wenig zielführend, da keine Aussage über den Photonenstrom gegeben ist (auch wenn dieser bei Kenntnis des Emissionsspektrums berechnet werden kann). Daher ist in diesem Zusammenhang eher die Angabe von volumetrischen Photonenströmen in $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ sinnvoll. Bei den Messungen mit dem UV/Vis-Detektor wird der Photonenstrom in Abhängigkeit von der

Emissionsfläche für alle gemessenen Wellenlängen, also in $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, angegeben. Die Kenntnis der Emissionsfläche des Wellenleiters (ca. 23 mm^2) und des durchstrahlten Volumens ($0,45 \text{ mL}$) erlaubt die Abschätzung eines volumetrischen Photonenflusses. Die tatsächliche Fläche von der emittiert wird, ist jedoch schwierig abzuschätzen, da bei jeder neuen Präparation des Wellenleiters auch die Spitze neu angeschliffen wird und so die Fläche variieren kann. Die Werte in Tabelle 4-1 sind somit als grobe Abschätzung des volumetrischen Photonenstroms zu begreifen.

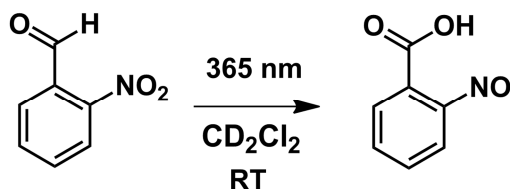
Tabelle 4-1: Beispiel für die Abschätzung des volumetrischen Photonenstroms in einer NMR-Proben.

Leistung [$\mu\text{W}/\text{cm}^2$]	Photonenstrom [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$]	Photonenstrom [$\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$]
4840	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-6}$

A.3 Photochemische Aktinometrie

Wie in Abschnitt A.2.5 beschrieben entspricht die Lichtintensität, welche über die angerauten Flächen des Wellenleiters in die Probe eindringt, nicht der Gesamtintensität, die in den Wellenleiter eingekoppelt wird. Um den Photonenstrom, der in die Probe gelangt, genauer zu ermitteln, wird ein photochemisches Aktinometer verwendet. Wie in Kapitel 2.4.5 erläutert eignet sich die photochemische Redoxreaktion von *o*-Nitrobenzaldehyd zur *o*-Nitrosobenzoessäure (Schema 4-2) zur Bestimmung von Photonenströmen im UV-Bereich von 300 bis 400 nm.

In der Literatur wird der Umsatz mittels verschiedener chromatographischer und spektroskopischer Methoden bestimmt. Da die chemischen Verschiebungen des Edukts und des Produkts hinreichend



Schema 4-2: Reaktionsgleichung der dem Aktinometer zu Grunde liegenden Photoredox-Reaktion des *o*-Nitrobenzaldehyds zur *o*-Nitrosobenzoessäure.

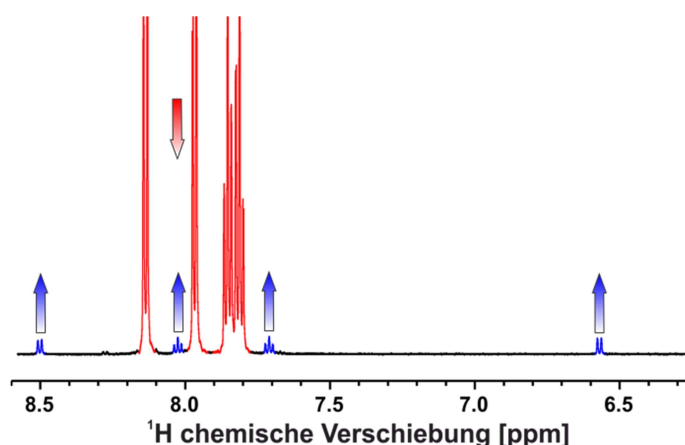


Abbildung 4-12: ^1H -NMR-Spektrum der Aktinometer-Reaktionslösung in CD_2Cl_2 während der Belichtung mit einer LED (365 nm Emissionswellenlänge). Die Signale des *o*-Nitrobenzaldehydes sind in rot, die des Produktes *o*-Nitrosobenzoessäure sind in blau eingefärbt.

verschieden sind (Abbildung 4-12), kann auch die NMR-Spektroskopie zur Bestimmung des zeitabhängigen Umsatzes verwendet werden. Zum Zeitpunkt der hier durchgeführten Experimente war die Verwendung dieser Reaktion als Aktinometer für *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente nicht bekannt, ist mittlerweile aber von Gomez *et al.* publiziert.^[224] Zur Bestimmung der Lichtintensität im NMR-Röhrchen, kann eine Serie von ^1H -NMR-Spektren in definiertem Zeitabstand aufgenommen werden (Abbildung 4-13), wobei die LED während dieser Messung für einen definierten Zeitraum eingeschaltet wird. Durch die Integration der Protonensignale des *o*-Nitrobenzaldehyds (8,1 ppm) und der *o*-Nitrosobenzoessäure (8,47 ppm) können die Konzentrationen der beiden Spezies während der Belichtung verfolgt werden (Abbildung 4-14). Die Konzentration wird dabei so hoch gewählt, dass die Reaktion nach pseudo Nullter Ordnung abläuft. Dies kann z.B. durch Berechnung der Absorbanz erfolgen ($\epsilon_{\text{max}} \approx 1000 \text{ M}^{-1}$ bei 300 nm).^[243] Eine lineare Anpassung an die NMR-Messpunkte und dividieren der erhaltenen Steigung durch die Photonen Quantenausbeute von $\phi = 0,5$ ^[135-136] wird der Photonenstrom in mol/(L·min) erhalten (siehe Kapitel 2.4.6). Bei der Messung mit 15 mM Konzentration des Aldehyds (Abbildung 4-14 a)) wird zunächst kein linearer Verlauf beobachtet, sondern die Steigung der Kurve nimmt innerhalb der ersten 10 Minuten der Reaktion leicht ab. Hierbei ist nicht auszuschließen, dass die Emissionsintensität der LED in diesem Zeitraum abgenommen hat. Die könnte z.B. durch ein initiales thermisches Ungleichgewicht der LED verursacht worden sein. Bei der Messung einer 64 mM Lösung wird die erwartete lineare Abnahme der Aldehyd-Konzentration beobachtet (Abbildung 4-14 b)).

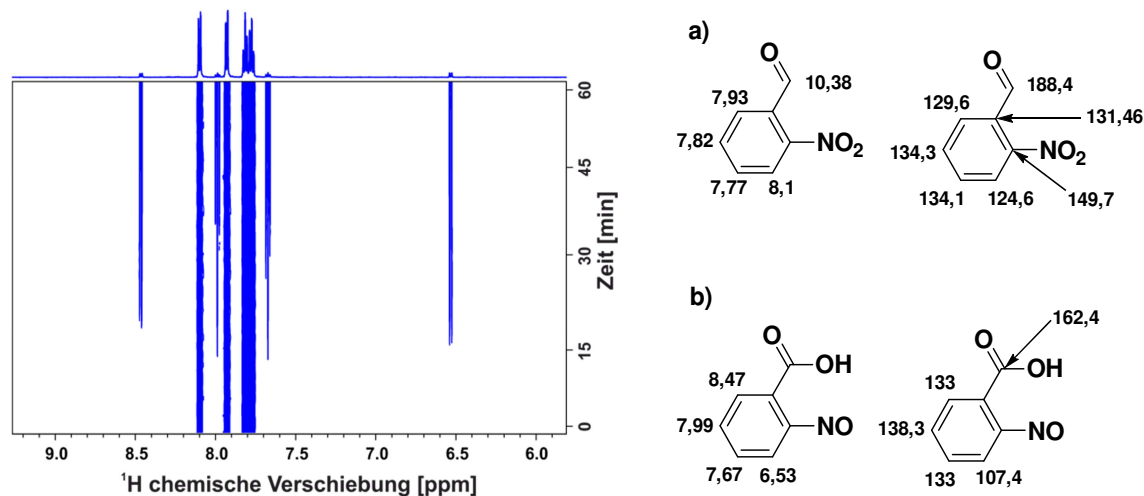


Abbildung 4-13: (links) Pseudo-2D ^1H -NMR-Spektrum bestehend aus 64 ^1H -NMR-Spektren aufgenommen während der Bestrahlung der Aktinometer-Lösung mit 365 nm im zeitlichen Abstand von 60 s (600 MHz ^1H Resonanzfrequenz, 300 K, CD_2Cl_2). (rechts) Zuordnung der ^1H und ^{13}C Signale für a) *o*-Nitrobenzaldehyd und b) *o*-Nitrosobenzoessäure.

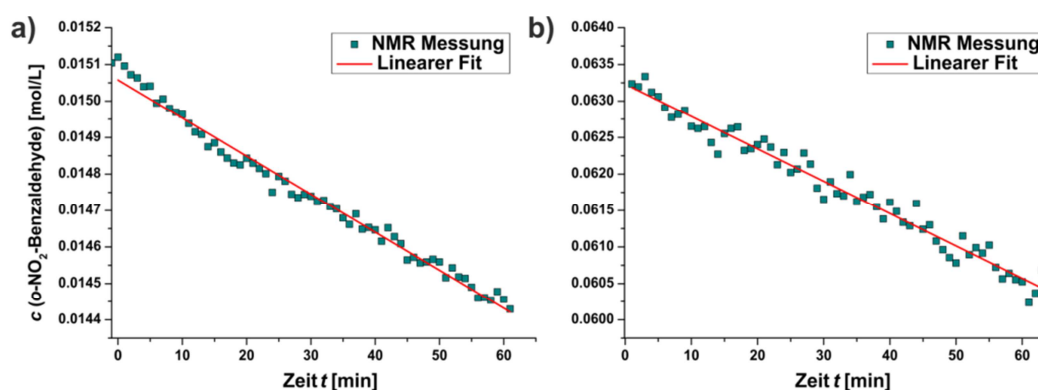


Abbildung 4-14: Konzentrations-Zeit-Verläufe des *o*-Nitrobenzaldehydes bei Belichtung mit 365 nm für eine Lösung mit initialen Konzentrationen von a) 15 mM und b) 64 mM. Der Konzentrationsverlauf für Lösung a) zeigt zu Beginn der Belichtung für mehrere Minuten zunächst eine steilere Steigung als über den restlichen Belichtungszeitraum. Für Lösung b) kann eine lineare Abnahme des *o*-Nitrobenzaldehydes beobachtet werden. Die Konzentration wurde durch Integration der Signale bei 8,5 ppm (*o*-Nitrosobenzoessäure) und 8,15 ppm (*o*-Nitrobenzaldehyd) ermittelt. Die Belichtung erfolgte für exakt 60 min.

Tabelle 4-2: Steigungen der angepassten Geraden in Abbildung 4-14 gezeigten Konzentrationsverläufe sowie daraus berechnete Photonenströme.

Messung	Steigung m	Photonenstrom [mmol/L·min]
a)	$-1,04 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$
b)	$-4,44 \cdot 10^{-5}$	$8,88 \cdot 10^{-2}$

Die mit Hilfe des Aktinometers erhaltenen Photonenströme sind kleiner als die mit Hilfe der Ulbrichtkugel abgeschätzten Photonenströme. Dies kann entweder durch tatsächliche Variation der Lichtintensität bei den unterschiedlichen Experimenten herrühren oder kann z.B. durch eine fehlerhafte Abschätzung des volumetrischen Photonenstroms aus der Intensitätsmessung mit Hilfe der Ulbrichtkugel erklärt werden. Auch die Annahme, dass die Reaktion der Aktinometer Lösung tatsächlich über eine pseudo-Nullte-Ordnung beschrieben werden kann, könnte durch nicht erfasste Effekte wie Aggregation und/oder Quenching verfälscht werden.^[244]

Bei sehr hohen Konzentrationen wird z.B. beobachtet, dass während der Belichtung ein Feststoff ausfällt. Dies äußert sich in den NMR-Spektren insofern, als dass die beobachtete Bildung der *o*-Nitrosobenzoessäure nicht proportional zum Abbau des *o*-Nitrobenzaldehyds ist. Es muss daher angenommen werden, dass das Produkt ausfällt und nicht vollständig in Lösung bleibt.

Alternativ kann eine Messung in verdünnten Lösungen und somit im Grenzfall der pseudo-Ersten-Ordnung erfolgen. Hierbei gelangt die NMR-Spektroskopie jedoch an ihre Sensitivitätsgrenzen und eine einfache Messung mit einem Scan ist nicht ausreichend. Da die Wartezeit zwischen den einzelnen Scans ein Mehrfaches der Relaxationszeitkonstanten betragen muss, damit eine Quantifizierung erfolgen kann, würden daher über die Messdauer gemittelte Konzentrationen erhalten werden. Für Reaktionen mit exponentiellen Konzentrationsverläufen führt dies zu einer Verfälschung der Konzentrations-Zeit-Messpunkte, wobei der Grad der Verfälschung davon abhängt, wie groß die Konzentrationsänderung während der Wartezeit zwischen zwei Scans ist. Daher wird dieser Ansatz hier zunächst nicht weiter verfolgt.

In den meisten Veröffentlichungen, in denen NMR-Experimente mit *in situ* Belichtung präsentiert werden, beschränken sich die Angabe von Lichtintensitäten, falls überhaupt vorhanden, häufig auf die der verwendeten Lichtquellen. Ein Versuch Photonenströme, die in der NMR-Proben vorliegen,

zu bestimmen findet in der Regel nicht statt, sodass die hier beschriebenen Ansätze, wenn nicht als endgültiges Ergebnis, so doch als sinnvoller Ansatz für zukünftige Messungen dienen kann.

A.4 Charakterisierung des NMR-Röhrchens als „Photoreaktor“

Die Belichtung von NMR-Proben über den in Kapitel A.2.5 beschriebenen Aufbau im zylindrischen NMR-Röhrchen entspricht nicht der z. B. aus UV/Vis-Absorptionsmessungen bekannten Geometrie. In solchen Messungen wird üblicherweise eine lineare Geometrie durchstrahlt, genauer gesagt, wird ein parallelisierter Lichtstrahl durch eine quaderförmige Probe geleitet. Wird von Streu- und Brechungseffekten abgesehen, so hängt die Absorption nur von der Probenkonzentration, dem Absorptionskoeffizienten, der Weglänge und der Konzentration der Probe ab. Dies kann für die Belichtung einer NMR-Proben mit Hilfe eines Wellenleiters, welcher in der zentralen Achse des Röhrchens positioniert ist, nicht gelten. Daher muss die Beschreibung der Absorbanz, wie im Kapitel 2.4.2 beschrieben, angepasst werden. Nun könnte angenommen werden, dass Licht nur orthogonal zum Wellenleiter abgestrahlt wird und die zur Korrektur der Absorbanz notwendigen Radien einfach den physikalischen Abmessungen des Wellenleiter bzw. des Koaxialeinsatzes entsprechen. Im realen System erfolgt die Abstrahlung jedoch diffus. Daher wird hier vorgeschlagen folgendes einfaches Experiment zur Charakterisierung des NMR-Röhrchens als „Photoreaktor“ zu verwenden: Eine Farbstofflösung (beispielsweise Bromthymolblau) mit hinreichend genau bestimmter Konzentration wird in einem Spektrophotometer vermessen, sodass das Absorptionsspektrum und die wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten bekannt sind (Abbildung 4-15). In der linearen Geometrie kann bei der verwendeten Farbstoffkonzentration die Gültigkeit des Gesetzes von Lambert-Beer angenommen werden (4-1).

$$Abs(\lambda) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot l \quad (4-1)$$

$$\varepsilon(\lambda) = \frac{Abs(\lambda)}{c \cdot l} \quad (4-2)$$

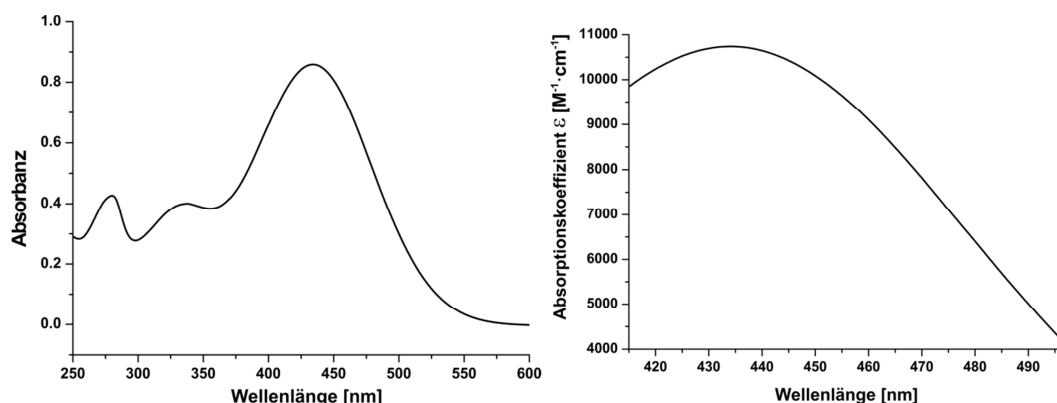


Abbildung 4-15: (links) Absorptionsspektrum von Bromthymolblau in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (10:1) aufgenommen in einer Küvette mit 1 mm Pfadlänge. (rechts): Durch Verwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes berechnete wellenlängenabhängige molare Absorptionskoeffizienten $\varepsilon(\lambda)$ im Emissionswellenlängenbereich der verwendeten LED.

Mit Hilfe einer Ulbricht Kugel wird zweimal die vom vollständigen Belichtungsaufbau (also Wellenleiter, Koaxial-Einsatz und NMR-Röhrchen) transmittierte Lichtintensität bestimmt. Hierbei wird die erste Messung durchgeführt, ohne dass die Farbstofflösung im Aufbau enthalten ist, dies entspricht der Intensität I_0 . Die zweite Messung erfolgt mit der Farbstofflösung im NMR-Röhrchen, sodass die Intensität $I_{r,max}$ erhalten wird (Abbildung 4-16).

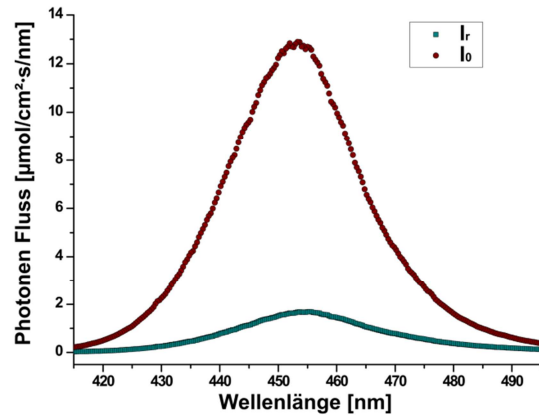


Abbildung 4-16: Mittels Ulbricht-Kugel gemessene Intensitäten ohne (rot) und mit (türkis) Bromthymolblau-Lösung im NMR-Röhrchen.

Mit den Absorptionskoeffizienten, die mit Hilfe des Spektrophotometers in einer linearen Geometrie erhaltenen wurden, kann nun eine Optimierung der Radien r_{Max} und r_0 unter Verwendung des Röhrenmodells (Gleichung 4-4, siehe Abschnitt 2.4.2) erfolgen. Dabei werden die Radien solange variiert, bis die Summe der quadrierten Differenzen von $Abs(\lambda)$ und $Abs(\lambda,r)$ über alle Wellenlängen λ ein Minimum erreicht.

$$Abs(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I_r}\right) \quad (4-3)$$

$$Abs(\lambda, r) = \varepsilon(\lambda) \cdot c \cdot (r - r_0) + \log\left(\frac{r}{r_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_r}\right) \quad (4-4)$$

$$\chi^2 = (Abs(\lambda, r) - Abs(\lambda))^2 \quad (4-5)$$

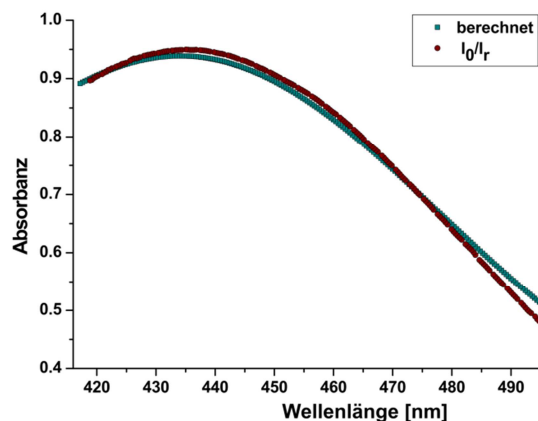


Abbildung 4-17: Absorbanz im NMR-Röhrchen berechnet über die in Abbildung 4-16 gezeigten Lichtintensitäten (türkis) und über das Röhrenmodell^[124-125] mit orthogonaler Abstrahlung vom Wellenleiter berechnet (rot).

Bei der Optimierung findet sich ein Minimum für $r_0 = 0,126$ cm und $r_{\max.} = 0,21$ cm. Die verwendeten NMR-Röhrchen weisen einen Innendurchmesser von $0,42065 \pm 0,00065$ cm auf. Der Außendurchmesser $d_{\text{Wellenleiter}}$ des Wellenleiters ist mit $0,1400 \pm 0,0050$ cm ($r = 0,07$ cm) und der Außendurchmesser d_{Koax} des Koaxialeinsatzes ist mit $0,202$ cm ($r_{\text{Koax.}} = 0,101$ cm) angegeben. Der berechnete innere Radius r_0 ist also etwas größer als der Außendurchmesser des Koaxialeinsatzes. Der gefundene maximale Radius $r_{\max.}$ entspricht mit guter Übereinstimmung dem halben Innendurchmesser des NMR-Röhrchens.

Trotz der Einfachheit des Modells und der Annahme, dass Licht nur orthogonal vom Wellenleiter abgestrahlt wird, bietet dieses einfache Modell eine Beschreibung der Absorbanz im NMR-Röhrchen, die überraschend gut mit den tatsächlich vorliegenden Radien übereinstimmt. Dies ist speziell für die kinetische Betrachtung photochemischer Reaktionen auf Basis von NMR Daten relevant, da die Absorbanz in den relevanten Differentialgleichungen (siehe Kapitel 2.4) berücksichtigt werden muss und dementsprechend möglichst realitätsnah beschrieben werden sollte.

A.5 Fazit

Werden die in Kapitel 3 definierten Ziele rekapituliert, so können die gezeigten Ergebnisse zum Aufbau der LED-Steuerung, der Probenbelichtung und deren Charakterisierung folgendermaßen zusammengefasst werden:

Die Verwendung von vorgefertigten Elektronikmodulen eröffnet einen schnellen und intuitiven Zugang zur Steuerung einer LED mit hoher Leistung über den Spektrometer-Computer oder synchronisiert zum Spektrometer. Dabei können Betriebsparameter wie Stromstärke und Spannung erfasst werden. Der Aufbau in seiner derzeitigen Konfiguration zeigt eine Emissionsstabilität in einem Rahmen, der zur Beobachtung und Analyse photochemischer Reaktionen geeignet ist. Die in NMR-Proben vorliegenden Photonenflüsse im UV-Bereich sind durch die hohe Dämpfung zwar vergleichsweise gering, aber hinreichend groß, sodass photochemische Reaktionen auf vertretbaren Zeitskalen beobachtet werden können. Die hier vorgeschlagene Quantifizierung der vorliegenden Photonenströme mit Hilfe von UV/Vis-Detektoren und photochemischen Aktinometern und Beschreibung des NMR-Röhrchens als zylindrischen Photoreaktor sind interessante Ansätze, die für zukünftige Arbeiten weiter verfolgt werden sollten.

In den anschließenden Kapiteln werden die mit dem hier gezeigten Aufbau erzielten Ergebnisse für verschiedene photochemische Reaktionen präsentiert.

Projekt B: Untersuchung der Photochromie eines Norbornen substituierten Spiropyrans und –oxazins sowie deren Homopolymere mittels NMR-Spektroskopie

B.1 Motivation

Mesoporöse Hybridmaterialien, wie polymermodifizierte mesoporöse Silikamembranen, sind für eine Vielzahl an Anwendungen interessante Materialien. Potentielle Einsatzgebiete reichen von der heterogenen Katalyse^[245] bis hin zu Solarzellen^[246]. Auch der Einsatz für die Nanofluidik wird erprobt.^[247] Die Schlüsseleigenschaften, welche diese Materialien für solche Zwecke geeignet macht, sind die Ladung und der isoelektrische Punkt der Membran, welche die Porenzugänglichkeit und damit die Transporteigenschaften geladener Spezies definiert.

In der Arbeitsgruppe Andrieu-Brunsen werden daher mesoporöse Silikahybrid-Filme mit polymeren Elektrolyten modifiziert. Deren Ladung hängt vom pH Wert ab, sodass der Ladungstransport durch pH-Wert-Änderungen kontrolliert werden kann. Der für die Polymerisation nötige Initiator oder Quervernetzer kann bereits bei der Herstellung der Silikamembran mit in diese eingebaut werden. Krohm *et al.* nutzten beispielsweise ein Benzophenon-Silan, welches bei der Kondensation der Silikamembran im Silikagerüst verankert wird. Die Anbindung der in der Pore polymerisierenden PMETAC (Poly(2-methacryloyloxy)-ethyltrimethylammonium) Ketten erfolgt photochemisch durch Belichten im UV-Bereich (Abbildung 4-18).^[248] Alternativ kann die Polymerisation auch thermisch durch Verankern entsprechender Initiatoren in den Poren initiiert werden, wie von Andrieu-Brunsen *et al.* demonstriert.^[249] Dabei können die Transporteigenschaften gut durch den Füllgrad der Poren mit dem Polyelektrolyt gesteuert werden. Neben der Verwendung von Polyelektrolyten zur Steuerung der Porenzugänglichkeit über den pH-Wert, wird auch die Verwendung von photochromen Systemen erprobt. Diese bieten die Möglichkeit den Ladungstransport durch einen

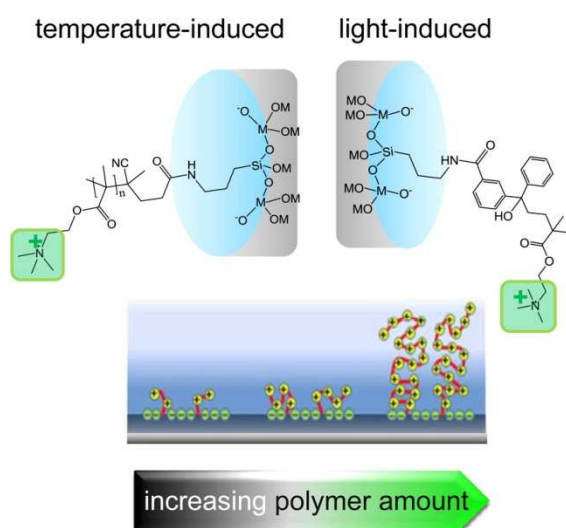


Abbildung 4-18: (links) Darstellung einer Polyelektrolytkette, erzeugt über eine thermische Polymerisation, angebunden an die Silicaoberfläche. (rechts) Darstellung einer durch Photoquervernetzung an die Oberfläche gebundene Polyelektrolytkette. (unten) Darstellung der Ladungstrennung zwischen Silicaoberfläche (negativ) und Polymerkette (positiv) bei steigender Kettenlänge des Polyelektrolyten. [Reproduziert aus ^[249] mit Genehmigung der American Chemical Society].

externen Stimulus, z.B. durch Belichtung, zu steuern. Spiropyran- und -oxazine bilden bei Belichtung die entsprechenden Merocyanine aus, welche je nach Lösemittel entweder als zwitter-ionische Spezies oder chinoid vorliegen können.

B.2 Veröffentlichung: Photochrome Spiropyran- und Spirooxazin-Norbornen-Homopolymere dünnen in mesoporösen Filmen

In der Arbeitsgruppe Andrieu-Brunsen wurde dieses Konzept durch Fabio Krohm im Rahmen seiner Dissertation erforscht. Dabei erzeugte Herr Krohm Hybridmaterialien aus Silikafilmen und Spiropyran und -oxazin funktionalisierten Polynorbornen. Deren Polymerisation erfolgte durch eine ringöffnende Polymerisation, wobei ein Allylsilan als Oberflächenanker für die wachsenden Polymerketten genutzt wurde (Abbildung 4-19).

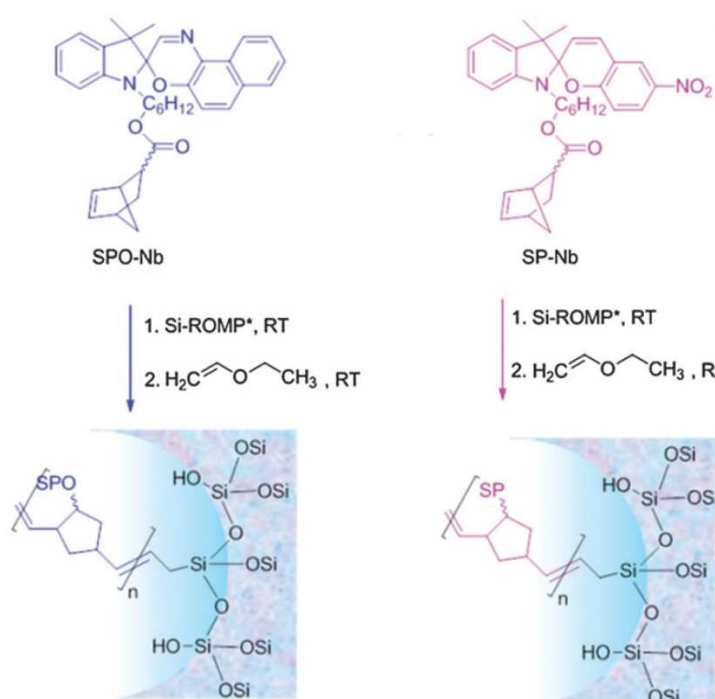


Abbildung 4-19: Synthesestrategie zur Herstellung von Spiropyran- und Spirooxazin-Homopolymeren in mesoporösen Silikafilmen durch oberflächeninitiierte ROMP der entsprechenden Norbornen-Monomere. [Reproduziert aus ^[250] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry]

Neben der Untersuchung der photochromen Eigenschaften der erzeugten Hybridfilme, sind auch die photochromen Eigenschaften der Monomere und Homopolymere in Lösung mittels UV/Vis-Spektroskopie durch Herr Krohm untersucht worden. Komplementär dazu wurden die Monomere und Polymere mittels *in situ* Belichtungs-NMR untersucht. Aus diesen Untersuchungen sollten folgende Erkenntnisse erhalten werden:

- Abschätzung der molaren Absorptionskoeffizienten der Merocyanin-Formen der Monomere
- Bestimmung der Anteile der Monomer-Merocyanine in photostationären Zuständen
- Bestimmung der Reaktionsraten der Photoisomerisierung sowie der thermischen Relaxation

- Bestimmung der Anteile von Merocyanin-Seitenketten in den Polynorbornenen in photostationären Zuständen

Die ^1H -NMR-spektroskopische Messung der Kinetiken des Spiropyran-Monomers bei verschiedenen Temperaturen sind von Herrn Alcaraz-Janßen im Rahmen seines, durch mich betreuten, Vertiefungspraktikums durchgeführt worden. Die ^1H -NMR-spektroskopischen Messungen der Kinetiken des Spirooxazins bei verschiedenen Temperaturen sind durch Herrn Herold während seiner Tätigkeit als wissenschaftliche Hilfskraft durchgeführt worden. Aus den von Herrn Alcaraz-Janßen und Herrn Herold gemessenen ^1H -NMR-Serien, bestimmte ich sowohl die Anteile der jeweiligen Merocyanin-Formen im photostationären Zustand als auch die Ratengeschwindigkeit der thermischen Relaxation der Merocyanin-Formen zurück ins thermische Gleichgewicht. Diese Daten konnten mit den UV/Vis-Messungen von Herr Krohm verglichen werden. Weiterhin führten Herr Alcaraz-Janßen und Herr Herold ^1H -NMR-Experimente mit *in situ* Belichtung durch, bei denen die Homopolymere des Spiropyrans und Spirooxazins in Lösung untersucht wurden. Für beide Fälle kann in den ^1H -NMR-Spektrenserien der Aufbau eines neuen Signals während der Belichtung beobachtet werden. Dieses wird den Methylgruppen der Merocyanin-Form zugeordnet. Für beide Polymere werden breite Signale beobachtet, sodass nur eine Abschätzung des Anteils der Merocyanin-Form in den Seitenketten der Polymere im photostationären Zustand erfolgen kann, der kleiner ist als für die entsprechenden Monomere. Weiterhin führte ich NMR-Messungen von Konzentrationsreihen der beiden Monomere durch, um den Anteil der entsprechenden Merocyanin-Formen im thermischen Gleichgewicht zu bestimmen sowie die Unabhängigkeit dieses Anteils von der Konzentration zu zeigen. Mit Hilfe dieses (konzentrations-unabhängigen) Gleichgewichts-Anteils des Merocyanins, konnte aus UV/Vis-Experimenten der molare Absorptionskoeffizient ε für die Merocyanin-Form des Spiropyrans und des Spirooxazins bestimmt werden.

Im folgenden Abschnitt ist zunächst die aus dieser Arbeit hervorgegangene Veröffentlichung abgedruckt. Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen der beiden Monomere, die in diesem Detailgrad nicht in der Veröffentlichung gezeigt sind, werden im darauf folgenden Abschnitt dargestellt.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht in *J. Mater. Chem. C*:

F. Krohm, J. Kind, R. Savka, M. Alcaraz-Janßen, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele, A. Andrieu-Brunsen, „Photochromic spiropyran- and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP”, *J. Mater. Chem. C* **2016**, 4, [4067-4076](#)

Publiziert von der Royal Society of Chemistry unter der Creative Commons Attribution 3.0 Unported Licence.

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und wird im elektronischen Material zu Verfügung gestellt.



Cite this: *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 4067

Photochromic spiropyran- and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP†

F. Krohm,^a J. Kind,^b R. Savka,^c M. Alcaraz Janßen,^b D. Herold,^b H. Plenio,^c C. M. Thiele^b and A. Andrieu-Brunsen^{*a}

The control of ionic permselectivity in porous films is an interesting aspect in the context of lab-on-chip devices and μ -electronics. Especially, visible light triggered ionic permselectivity control is of relevance because control by light can be maintained externally without changing internal system parameters. In addition, light is a sustainable energy source if sunlight is used. Here, we present the first mesoporous films modified with two different photochromic homopolymers by surface-initiated ring opening metathesis polymerization (SI-ROMP). Spiropyran- and spirooxazine functionalized norbornene monomers and the corresponding ROMP homopolymers are synthesized in solution and in mesopores and compared concerning their optical properties such as photochromic conversion kinetics, photostability, and the ratio of converted molecules. Optical properties are investigated using UV/VIS spectroscopy and ¹H-NMR spectroscopy. Especially, spirooxazine, whose surface functionalization has not been studied in detail, shows fast switching properties and higher ratios of photochromically interconverted molecules. After grafting spiropyran- and spirooxazine norbornene homopolymers into mesopores, a slightly faster photochromic interconversion of polymers located inside the mesopores is observed compared to the solution polymers.

Received 1st December 2015,
Accepted 27th January 2016

DOI: 10.1039/c5tc04054j

www.rsc.org/MaterialsC

Introduction

For the design of technological innovation, nature is a multifaceted source of inspiration. For example, wetting on surfaces,¹ release,² or complex transport control through pores^{3–7} is inspired by nature. In the context of sustainability, it is desirable to re-use resources like water or reduce energy consumption in technological applications. One approach towards more sustainable energy consumption is the use of sunlight. Combining research on transport control through pores and responsivity towards sunlight, the combination of photochromic spiropyran- or spirooxazine polymers as functional components with ceramic mesopores as structural components can be one versatile approach.

The photochromic reaction of spiropyran was first reported in 1952.⁸ Recently, the mechanism of photochromism was investigated with respect to its ultrafast dynamics⁹ and merocyanine isomers

by using DFT calculations.¹⁰ Since then, two main areas of interest related to spiropyrans have developed: One is related to the complexation of ions accompanied by an ion-specific color change and thus a sensor or release response.^{11,12} Secondly, spiropyran is used for surface functionalization to manipulate and switch surface properties such as wetting. The challenge of switching surface wettability is related to the relatively low changes in the contact angle which usually are below 15°. ^{13–15} In addition to molecular functionalization, many groups are studying spiropyran containing polymer coatings on surfaces for sensor or cell adhesion studies.^{15–19} Thereby, changes in surface properties are often limited by the spiropyran content. Using radical polymerization spiropyran monomers can only be copolymerized with non-spiropyran containing monomers and thus the spiropyran contents reported are mostly in the range of 10–15 mol%. ^{15,20,21} Only a few studies report on the synthesis of spiropyran homopolymers accessible by ring-opening metathesis polymerization.^{22–24} These studies report the modification of surfaces with ROMP homopolymers carrying a spiropyran in the side chain. Interestingly, nitrospiropyran dominates the literature related to surface functionalization and photochromic behaviour of surface properties. To the best of our knowledge, there are no studies related to spirooxazine homopolymer synthesis at surfaces or even in the confined space of pores. Spirooxazine is an interesting photochromic compound

^a Ernst-Berl Institut für Technische und Makromolekulare Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 4, D-64287 Darmstadt, Germany. E-mail: brunsen@cellulose.tu-darmstadt.de

^b Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D-64287 Darmstadt, Germany

^c Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 12, 64287 Darmstadt, Germany

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c5tc04054j

because it shows much faster switching kinetics than spiropyran. Especially, in terms of transport control, different switching kinetics are of potential interest because they could allow the adjustment of transport kinetics.

In this context, the functionalization of porous materials with photochromic units is very fascinating to mimic light-gated ion channels. So far, mesoporous silica or single pores have been functionalized using azobenzenes^{25,26} or spiropyran molecules observing a modulation of probe molecule transport upon irradiation.^{27–29} In addition, spiropyran copolymers are reported to show an effect on membrane permeability.³⁰ Transport modulation is ascribed either to electrostatic²⁷ or to hydrophobic/hydrophilic²⁹ interactions. Interestingly though, spiropyran homopolymers or even spirooxazine homopolymers have not been used to improve understanding.

Here, the first steps towards photo-responsive pores based on the spiropyran- and spirooxazine homopolymer functionalization of mesoporous silica thin films are reported. A synthesis strategy for spiropyran and spirooxazine monomers for SI-ROMP polymerization is developed and these monomers are applied to graft ROMP homopolymers from silica mesoporous films. The photochromic behavior in terms of the ratio of molecules that respond to light and the interconversion kinetics is investigated by using *in situ* irradiation NMR³¹ in solution and UV/VIS-spectroscopy. By combining both methods, extinction coefficients of spiropyran and merocyanine forms are accessible. Furthermore, this is the first study that examines the photochromic behavior of homopolymers using NMR spectroscopy. The presented synthetic approach and the deep understanding of photo-responsive behavior are a strong basis for further investigations towards sustainable transport control by using visible light and sunlight.

Experimental

The synthesis of all applied compounds (Fig. 1) including their characterization is described in detail within the ESI.†

Infrared (IR) spectroscopy

IR measurements are performed on a Spectrum One (PerkinElmer) instrument in attenuated total reflection (ATR) mode. Mesoporous films are scratched from the substrate to record IR spectra in the range from 4000 to 600 cm^{−1}. The measured spectra are background corrected and normalized to the Si–O–Si band at 1080 cm^{−1}.

UV/VIS-spectroscopy

UV/VIS absorption and kinetic measurements of spiropyran and spirooxazine containing compounds are carried out using a Cary 60 UV/VIS-spectrometer (Agilent). The recording of measured data is done using the software package Agilent Cary WinUV-Software. All data are background corrected prior to each measurement. The used solvent is dried carefully and stored above molecular sieves. UV and VIS irradiation is performed by using a Model Superlite 410 with different cut-off filters ($\lambda_{\text{UVA}} = 320$ bis 400 nm ($I = 11.8 \text{ mW cm}^{-2}$) and $\lambda_{\text{green}} = 550 \text{ nm}$

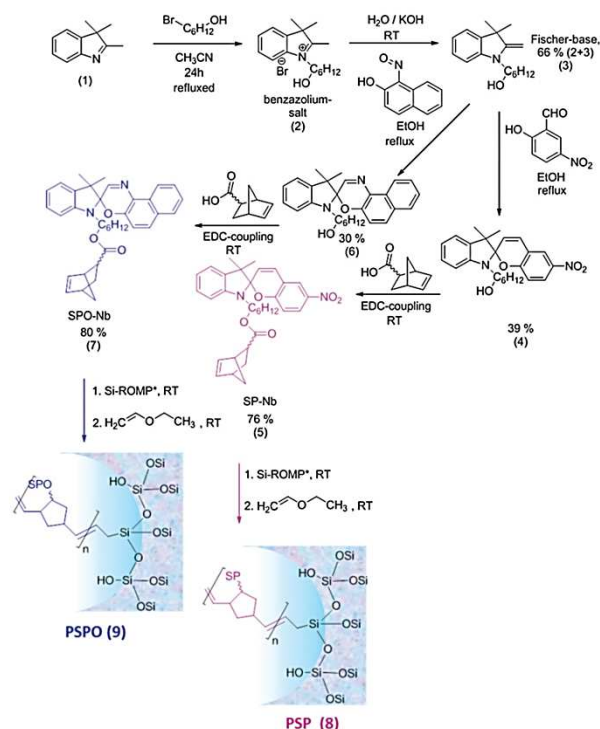


Fig. 1 Synthetic strategy for both monomers SP-Nb (5) and SPO-Nb (7) and the synthetic strategy for surface initiated ROMP on mesoporous allylsilica thin films.

($I = 30.6 \text{ mW cm}^{-2}$)) (LUMATEC GmbH Deisenhofen, Germany). The samples are irradiated with a distance of 3.0 cm at an angle of 45° to the quartz glass ($d = 1.0 \text{ cm}$) cuvette.

NMR

All employed compounds and precursors for the attachment on mesoporous silica films are characterized by NMR-spectroscopy using a Bruker DRX 500 or a Bruker AC 300 spectrometer. A sample concentration of 10 mg substance per 1 mL deuterated solvent is used and ¹H-NMR and ¹³C-NMR are recorded. All NMR-spectra are evaluated using MestReNova.

All *in situ* irradiation NMR experiments are performed on a Bruker Avance III HD 700 MHz NMR-spectrometer equipped with a QCI (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ¹⁵N) probe. Measurements and processing of the resulting spectra are performed using Bruker Topspin 3.2.

Kinetic measurements are carried out as single scan pseudo-2D proton experiments with a 90° excitation angle, 64 K FID points, a sweep width of 20 ppm and a variable delay between consecutive scans. All resulting data planes are apodized by exponential multiplication (LB 0.3 Hz) and Fourier transformed along F2. Further pseudo-2D spectra are transformed into 1D datasets. Fractions of different species are calculated from the integrals of corresponding resonances.

The irradiation setup is based on the setup published by Feldmeier *et al.*³¹ The samples are prepared in 5 mm amberized NMR tubes (Wilmad LabGlass). After dissolving the sample in

DMF-d₇ or DMSO-d₆ (Sigma Aldrich) ($\sim 1 \text{ mg mL}^{-1}$) a coaxial stem insert (WGS-5BL-SP – Wilmad LabGlass) containing the silica wave guide (BFH 48-1000, Thorlabs) with a roughened tip is inserted into the sample solution. In the case of spiropyran solutions, irradiation is applied using UV LEDs (Nichia SMD LED UV NCSU275 or SMD LED UV NCSU276A), whereas spirooxazine solutions are irradiated using the Lumatec Superlite 410. Irradiation power is measured using an AVASPHERE-50-IRRAD integration sphere and an avaspec ULS3648 UV/VIS detector. For the setup with the Lumatec Superlite 410 lamp an irradiation power of 4.7 mW cm^{-2} is measured at the tip of the waveguide. For the setup with the UV LED an irradiation power of 0.65 mW cm^{-2} is measured. For the green LED an irradiation power of 16.4 mW cm^{-2} is obtained.

Extinction coefficient

The extinction coefficients for spiropyran and merocyanine forms are determined by NMR and UV/VIS spectroscopy.³² From ¹H-NMR spectra of highly concentrated samples, measured with 32 or 64 scans, a sweep width of 20 ppm, 64 K FID points and a relaxation delay of 20 s, fractions of spiropyran and merocyanine are obtained by integration of the corresponding signals leading to thermal equilibrium fractions. From these, extinction coefficients of the corresponding species can be calculated from absorption in UV/VIS spectra.³² UV-spectra are recorded on a Jasco V-630 UV/VIS spectrometer with 0.1 nm resolution and a wavelength range from 320 to 800 nm. The samples are prepared in DMF and measured in 1.0 mm quartz crystal cuvettes (Hellma Analytic).

Transmission electron microscopy (TEM)

TEM measurements are performed using a FEI CM20 TEM microscope with a maximum resolution of 2.3 Å, equipped with a LAB-6 cathode and a CCD camera (Olympus), using an acceleration voltage of 200 kV. The samples are scratched from glass substrates and dispersed in some drops of ethanol. The suspension is placed on a copper TEM grid.

Plasma treatment

The CO₂-plasma-etching for the selective destruction of allyl groups on the external mesoporous film surface is carried out using a capacitively coupled radiofrequency-plasma device (Diener, model: Femto, Germany, 13.56 MHz, radiofrequency energy_{max} = 200 W). The samples are evacuated in the chamber to 0.2 mbar for 5 min. Subsequently, CO₂ plasma is generated for 12 s at 20% of the maximum radiofrequency energy with a pressure of 0.2 mbar.

Results and discussion

Synthesis of spiropyran and spirooxazine monomers

To ensure a relatively high functional density, spiropyran- and spirooxazine homopolymers are used to prepare photo-responsive mesopores. Spiropyran-norbornene (SP-Nb) (5) and spirooxazine-norbornene (SPO-Nb) (7) monomers are synthesized in a four-step procedure summarized in Fig. 1 (details can be found in the ESI[†]).

The synthesis concept for SP-OH (4) and the active ester mediated coupling of the norbornene polymerizable unit (5) to SP-OH (4) are based on previously reported studies.^{33–35} The NMR analysis shows a pure SP-Nb monomer (6) with a total yield of around 20% after four reaction steps, which is close to the literature yield of 25%.³³ This synthetic approach is successfully transferred to SPO-Nb (7) with a comparable total yield.

Polymerization of spiropyran- and spirooxazine norbornene

Ring opening metathesis polymerization of the monomers SP-Nb (5) and SPO-Nb (7) is performed in the presence of catalyst-modified³⁶ mesoporous allylsilica films resulting in the formation of photochromic homopolymers PSP (8) and PSPO (9) in solution and covalently attached to the mesoporous films (see below). The formation of PSP (8) and PSPO (9) homopolymers in solution is probably due to the gentle purification procedure, used in the grafting approach (see below) resulting in non-bound catalyst being still present which then leads to homopolymer generation in solution. After precipitation in methanol, solution homopolymers with a molecular weight of $6.6 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ for PSP (8) and $1.4 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ for PSPO (9) (ESI[†]) and a molar mass distribution with a PDI around 1.6 and 1.2 were obtained, respectively.

Photochromism of SP-Nb, SPO-Nb, PSP and PSPO

The bulk homopolymers PSP and PSPO as well as the SP-Nb (5) and SPO-Nb (7) monomers are characterized concerning their photochromic behavior.

Molecular spiropyran as well as molecular spirooxazine is known to interconvert from a closed form into an open merocyanine (MC) form upon irradiation with UV-light (Fig. 2). The merocyanine form shows a characteristic absorption at 568 nm in the case of SP-Nb and PSP (Fig. 2a and c) and 608 nm in the case of SPO-Nb and PSPO (Fig. 2b and d). Merocyanine can be described by various mesomeric structures, only one of which is zwitterionically charged. We included this fact as a zwitterionic and quinoidal form into the scheme in Fig. 2. The extent to which charge separation is actually present depends on the solvent polarity.^{10,37} It is reported in the literature that in polar solvents the uncharged mesomeric forms dominate.^{10,37,38} Heating or visible light irradiation results in relaxation of merocyanine into the closed SP or SPO state. In addition to photochromic behavior, SP and SPO show acidochromic³⁹ or even mechanochromic^{40,41} properties (Fig. S1, ESI[†]) resulting in proton induced ring opening reactions. Therefore, absorption can be affected by the solution pH.⁴² In this study, all experiments related to photochromism were performed in DMF (NMR:DMF-d₇) because precipitation during irradiation is prevented under these conditions. The shift in the absorption wavelength of spiropyrans and the corresponding merocyanines is caused by a severe change in the electronic structure upon ring opening. This difference in the electronic structure likewise induces a severe difference in the chemical shifts of spiropyrans and merocyanines.⁴³ This can be exploited to examine the molar ratios of spiropyrans and merocyanines during irradiation with UV light or in photostationary states (PSSs). For spiropyrans, the signals of the two geminal methyl groups can be used to determine the ratios of spiropyran and

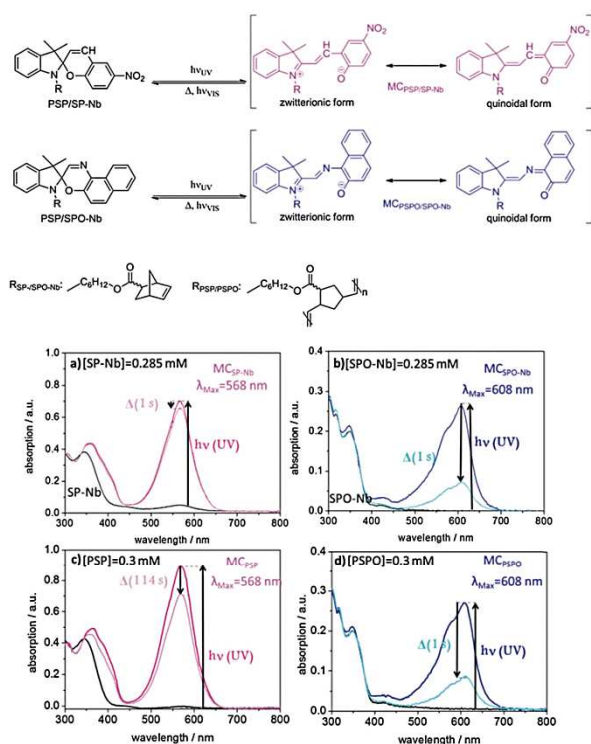


Fig. 2 Schematic description of the photochromic mechanism in spiropyran- and spirooxazine containing species and UV/VIS-spectroscopic measurements in DMF of (a) SP-Nb, (b) SPO-Nb, (c) PSP and (d) PSPO in DMF (dry) under a nitrogen atmosphere. The absorption spectra before irradiation are shown in black. The absorption spectra directly after irradiation are shown in dark blue for SPO and in pink for SP. The absorption spectra after irradiation and in darkness at room temperature are shown in light blue and pink for SPO and SP, respectively.

merocyanine forms, as in the case of the closed spiro form both methyl groups are anisochronous, while they are isochronous for the merocyanine form. A significant difference in chemical shift between spiropyrans and merocyanines is observed allowing for individual integration.

For a detailed investigation of the photochromic process, absorption spectra of the monomers, polymers and the mesoporous films are recorded using UV/VIS spectroscopy. Fig. 2a–d shows the UV/VIS spectra of the monomers and bulk polymers before and after UV irradiation. The absorption maxima of SP-Nb (5) and SPO-Nb (7) in DMF are at 345 and 348 nm, respectively (Fig. 2a (black), b (blue)). The absorption maxima of the corresponding merocyanine are located at 568 nm for MC_{SP-Nb} and 608 nm for MC_{SPO-Nb} . Comparing the UV-VIS absorption spectra of SP-Nb and PSP (Fig. 2a and c) and SPO-Nb (7) and PSPO (9) (Fig. 2b and d) before and after UV-irradiation, no significant difference can be observed between the monomer and the corresponding homopolymer. Comparing SP-Nb (5) and SPO-Nb (7) or PSP (8) and PSPO (9) the expected significant difference in time dependence is confirmed by comparing the absorption spectra directly after irradiation and one second later. This trend is not affected by generating a PSPO homopolymer.

This observation of much faster thermal relaxation kinetics for spirooxazine compounds is supported by kinetic UV/VIS measurements (Fig. 3). Under UV-irradiation with an energy density of 106.2 mJ cm^{-2} and a wavelength range of 320–400 nm the intensity of the merocyanine absorbance in DMF at 608 nm increases as the irradiation time increases until a photostationary state (PSS) is reached after less than 3 s in the case of the spirooxazine monomer (SPO-Nb) and polymer (PSPO). The spiropyran polymer (PSP) reaches the photostationary state after approximately 18 s, whereas it takes the monomer (SP-Nb) approximately 30 s of UV-irradiation. After excitation with UV-light, thermal relaxation and induced relaxation by irradiation with visible light were investigated. Both, excitation with UV and induced relaxation with visible light irradiation, appear to follow first order kinetics for the monomer as well as for the homopolymers in solution. This is consistent with reported observations for spiropyran-based molecules and co-polymers.^{15,44} Fitting the time dependent merocyanine absorption (Fig. 3a) using first order rate laws, assuming relatively low concentrations of absorbing species, yields photon-flux-dependent rate constants. Small deviations of measured data from first order rate laws are observed, the reason for which is not yet understood. More detailed kinetic investigations will be performed in the future. These k_{UV} are observed in the following order: SPO-Nb > PSPO > PSP > SP-Nb. All determined rate constants are summarized in Table 2.

Based on the molar extinction coefficients for SP-Nb and SPO-Nb determined in deuterated DMF based on NMR experiments (ESI^+), the merocyanine ratios upon UV-light irradiation, as obtained by UV-VIS spectroscopy, are calculated and summarized in Table 1. For SP-Nb 9–13% and for PSP 6–11% of all spiropyran units are converted into the open merocyanine form. Based on the UV/VIS experiments the ratio of photochromically converted functional groups is significantly higher in the case of SPO-Nb and PSPO. Around 50% of spirooxazine units are converted into the open merocyanine form. This shows a more effective

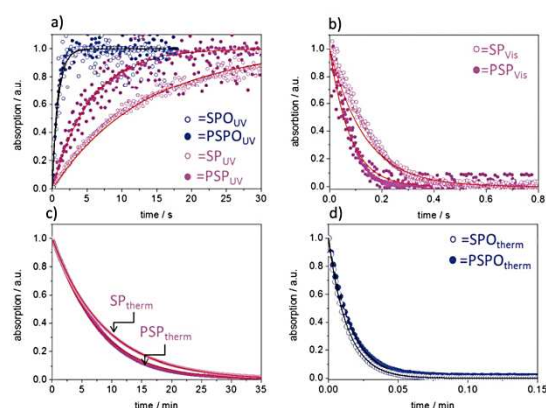


Fig. 3 Normalized absorption by irradiation with constant flux densities of (a) UV and (b) visible light for SP-Nb (pink empty circles), SPO-Nb (blue empty circles), PSP (pink filled circles), and PSPO (blue filled circles). (c and d) The normalized absorption as a function of time at ambient temperature without irradiation for SP-Nb and PSP (c) and SPO-Nb and PSPO (d). Circles correspond to the measured values, and the solid lines represent fits according to a first order rate law.

Table 1 Calculation of merocyanine ratios in solution for monomers and polymers from molar attenuated extinction coefficients in Fig. 2, $\epsilon_{\text{MCSP}} = 180\,000 \text{ L m mol}^{-1}$, $\epsilon_{\text{MCSP}} = 2.796 \times 10^6 \text{ L m mol}^{-1}$. The calculation was done based on Lambert–Beer's-law: $C_{\text{MC}} = A/\epsilon_{\text{MC}} \times d$ at room temperature unless otherwise indicated. The values for PSP and PSPO are based on the monomer extinction coefficients

Sample and concentration	Absorption/ a.u.	$C_{\text{MC}}/\mu\text{M}$	$C_{\text{MC}}:C_{\text{sample}}/\%$ UV/VIS	$C_{\text{MC}}:C_{\text{sample}}/\%$ NMR
SP-Nb (0.285 mM)	0.70	25	9/12 ^a	13 (300 K); 17 (240 K)
SPO-Nb (0.285 mM)	0.26	144	51	60 (240 K)
PSP (0.3 mM)	0.89	32	11	6 (300 K)
PSPO (0.3 mM)	0.27	150	50	17 (240 K)

^a Value obtained by UV/VIS spectroscopy under NMR irradiation conditions.

photochromic response in the case of spirooxazine compared to spiropyran which most probably can be explained by the electronic states that participate in the photochromic process. In the case of spirooxazine, in contrast to spiropyran, no triplet state is involved in the photochromic reaction^{9,38,45} which could result in a higher efficiency of the photochromic reaction. NMR experiments reveal a comparable ratio under identical irradiation conditions in the case of SP-Nb at 300 K compared to UV-VIS experiments. NMR experiments are discussed in more detail below.

Upon subsequently irradiating the same solution with visible light (Fig. 3b), the merocyanine absorbance decreases mono-exponentially. The decrease of merocyanine absorption in the case of SPO-Nb and PSPO at room temperature is so fast (Table 2) that an induced relaxation with VIS irradiation ($\lambda_{\text{green}} = 550 \text{ nm}$, $I = 30.6 \text{ mW cm}^{-2}$) under the applied experimental conditions is only possible for SP-Nb and PSP. Zero absorption is again reached after 18 s for the SP-Nb monomer and after 12 s for the PSP polymer. The determined rate constants are summarized in Table 2. For thermal relaxation into the closed SP form under ambient conditions, a much longer time of approximately 30 min is needed to reach zero merocyanine absorption for SP-Nb and SPO-Nb (Table 2). In contrast to SP-Nb and PSP, thermal relaxation back into the closed SPO form is very fast for both SPO-Nb and PSPO. The monomers and homopolymers are converted into the colorless closed form within less than 3 s (Table 2).

NMR experiments

In addition, NMR measurements with *in situ* irradiation are performed to determine the molar ratios of the spiropyran and merocyanine forms during irradiation, photostationary states (PSSs) and relaxation for the SP-Nb, SPO-Nb systems and the corresponding polymers. Proton NMR spectra of SP-Nb as well as for the PSP polymer prior to and during irradiation with UV light ($\lambda = 365 \text{ nm}$) are shown in Fig. 4a and b.

The molar ratios of SP-Nb and $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ during irradiation are calculated from the integrals of the methyl groups (1.38 ppm and 2.92 ppm) obtained in a series of $^1\text{H-NMR}$ spectra. In comparison with the previously shown UV/VIS data, a slower saturation, and thermal relaxation on the minute time scale, is observed (Fig. 4c). This can be explained by the reduced photon flux, and thus the reduced excitation probability, which is caused by the *in situ* irradiation setup used compared to the direct irradiation of the sample in the UV/VIS measurements.

In addition, a higher concentration of SP-Nb is necessary for the NMR experiments and thereby quenching effects could play a more important role. Nevertheless, from 320 K down to 240 K excitation of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$, PSSs and thermal and induced relaxation can be monitored. In PSSs, fractions of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ of 4.5% at 320 K, 13% at 300 K, 14% at 260 K and 17% at 240 K are observed. As in the UV/VIS measurements, monoexponential excitation, thermal relaxation and induced relaxation behaviors are observed (Table 2). For the thermal relaxation a comparable rate constant k_{therm} (SP-Nb and PSP) can be obtained for NMR and UV/VIS measurements. In contrast to UV/VIS measurements, in NMR experiments it becomes clear that irradiation with visible light does not give the thermal equilibrium composition; in fact the fraction of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ is reduced below the equilibrium value. This has already been observed for other spiropyrans⁴⁶ and it shows that $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ is forced into the closed SP form under visible light irradiation.

For the polymers much broader NMR signals are observed in $^1\text{H-NMR}$ spectra in comparison to the SP-Nb and SPO-Nb monomers (Fig. 4b and 5c). Nevertheless, molar fractions of SP and MC_{SP} moieties within the polymers can be estimated by integrating methyl group resonances at 1.35 ppm (SP-PSP) and 1.85 ppm (MC-PSP) for PSP and 1.25 ppm (SP-PSPO) and

Table 2 Summary of monoexponential interconversion rate constants obtained from fits of UV-VIS and NMR data for SP-Nb, SPO-Nb, PSP, PSPO, grafted PSP@mesopores, grafted PSPO@mesopores in DMF (and DMF- d_7 , respectively)

	$k_{\text{UV}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{therm}}/\text{s}^{-1}$	$k_{\text{VIS}}/\text{s}^{-1}$
SP-Nb	0.066 ± 0.009	0.0019 ± 0.0001	0.116 ± 0.009
SP-Nb ^a	0.0035 ± 0.00005	—	—
SP-Nb NMR	0.0032 ± 0.00007	0.0022 ± 0.00002	0.0066 ± 0.00009
PSP	0.217 ± 0.011	0.0020 ± 0.0001	0.238 ± 0.022
PSP NMR	0.0049 ± 0.000122	0.0022 ± 0.00003	—
SPO-Nb	1.500 ± 0.043	1.257 ± 0.048	—
PSPO	1.341 ± 0.056	1.079 ± 0.041	—
PSP@mesopore	0.204 ± 0.004	—	$0.170 \pm 3 \times 10^{-4}$
PSP@mesopore, plasma	0.247 ± 0.005	0.001 ± 0.0000005	—
PSPO@mesopore	1.080 ± 0.054	0.770 ± 0.003	—
PSPO@mesopore, plasma	1.195 ± 0.306	0.910 ± 0.0004	—

^a Value obtained by UV/VIS spectroscopy under NMR irradiation conditions.

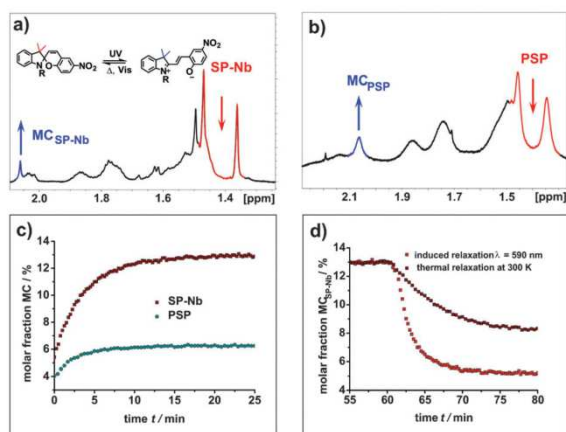


Fig. 4 (a) ^1H -NMR spectra of SP-Nb solution in DMF- d_7 during irradiation with UV light. During irradiation, intensities of both methyl group resonances (red) decrease while the intensity for the methyl groups of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ (blue) increases. (b) ^1H -NMR spectra of PSP polymer solution in DMF- d_7 at 280 K during irradiation with UV light, with marked resonances of the methyl groups in SP (red) and MC_{SP} (blue) moieties. (c) Molar fractions of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ and MC_{PSP} in DMF- d_7 at 300 K during irradiation with UV light and (d) thermal and induced ($\lambda = 520$ nm) relaxation of the $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ monomer at 300 K.

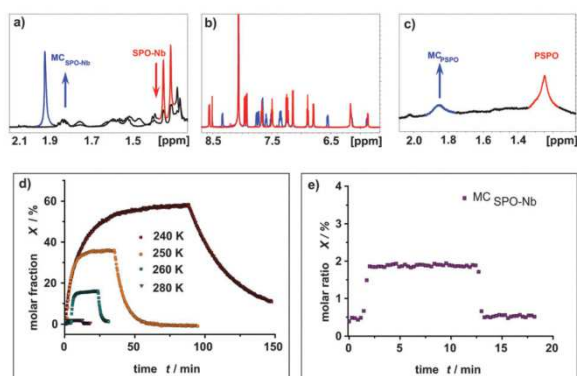


Fig. 5 ^1H -NMR spectra of SPO-Nb solution in DMF- d_7 measured at 240 K prior to (red) and during irradiation (blue) with UV light ($\lambda = 365$ nm). (a) Aliphatic region with a severe signal overlap of the two methyl group resonances of the SPO-Nb and resonances of the N -bound aliphatic side chain. (b) Aromatic region with well separated signals for SPO-Nb and $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$. (c) ^1H -NMR spectrum of the PSPO polymer in DMF- d_7 at 240 K during irradiation with UV light with highlighted signals of SPO (red) and MC_{SPO} (blue). (d) Molar fractions of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ at different temperatures approximated from the integrals of corresponding resonances in a series of ^1H -NMR spectra. (e) Molar fraction of $\text{MC}_{\text{SP-Nb}}$ at 280 K.

1.85 ppm (MC-PSPO) for PSPO. In agreement with UV/VIS spectroscopy, monoexponential excitation and relaxation behavior is observed for the PSP polymer. In contrast to the SP-Nb monomer at 300 K, the total amount of MC_{PSP} in PSP is only 6% under the applied experimental conditions. This is a smaller ratio than observed for the monomer under identical conditions which might indicate a hindrance of interconversion into the open merocyanine form in the case of confining SP-Nb into a polymeric structure.

Unfortunately, for SPO-Nb the geminal methyl groups are not suitable for integration due to a severe signal crowding caused by the signals of the aliphatic side chain (Fig. 5a). Nevertheless, extraction of molar fractions is possible based on the well separated signals in the aromatic region (Fig. 5b). At room temperature, *in situ* irradiation of SPO-Nb does not give an observable fraction of $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ with the described irradiation setup, sample concentration and NMR parameters, as the fraction of $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ is below the limit of detection (Fig. 5d). By stepwise reducing the temperature down to 240 K, increasing fractions of $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ up to 60% can be obtained (Fig. 5c). At 280 K, only a fraction of 2% $\text{MC}_{\text{SPO-Nb}}$ can be observed. This temperature dependence of SP/MC photochromism is more pronounced for SPO-Nb compared to SP-Nb. A possible explanation can be seen in the different electronic transitions involved in the photochromic transition which passes through a triplet state for SP but not for SPO.^{9,38,45,47} Furthermore, the temperature dependent first order rate constants for the thermal relaxation of SPO-Nb show a typical Arrhenius-type behavior (Fig. S5, ESI†).

Irradiating SPO-Nb with UV light leads to a PSS within one minute and a rapidly occurring thermal relaxation can be observed after switching off the UV light. These observations match those obtained from UV/VIS spectroscopy.

For the PSPO polymer (Fig. 5c) line broadening was even more pronounced than for the PSP polymer (Fig. 4b). Consequently, signals in the aromatic region are not suitable for integration and molar fraction determination. In contrast to the SP-Nb and PSP, no signal separation for the methyl groups can be observed at all. Nevertheless, a rough approximation of the molar ratios can be made based on the integration of the methyl group signals of PSPO and MC_{PSPO} moieties (Fig. 5c). For the PSPO polymer a MC_{PSPO} fraction of about 17% is estimated. This is a reduction of a factor of 3 compared to the SPO-Nb monomer and is in agreement with the observed MC fraction of PSP in comparison to SP-Nb.

Thus, the MC fraction is smaller for PSP and PSPO homopolymers compared to the corresponding monomers in DMF and the excitation and thermal relaxation are slower for polymers than for monomers as already observed by UV/VIS measurements at ambient temperature. While the reason for this observation remains unclear, one could speculate that the molecular rearrangement in the homopolymers compared to the monomers in solution is restricted or that quenching effects due to the spatial proximity of photochromic units in homopolymers are effective. The different ratios between UV/VIS and NMR experiments result from the different irradiation intensities between the two setups.

Mesoporous films functionalized with photochromic polymers

To graft PSP and PSPO ROMP homopolymers to a mesoporous surface allyltriethoxysilane was co-condensed into the mesoporous silica walls (Fig. 6a). Mesoporous films containing 20 mol% allyltriethoxysilane with a porosity of approximately 20 vol% according to ellipsometry and effective medium theory⁴⁸ are obtained. TEM images (Fig. 6b) support the presence of a porous structure with pore sizes smaller than 6 nm corresponding to the Pluronic[®] F127 template. In a consecutive step the ROMP catalyst

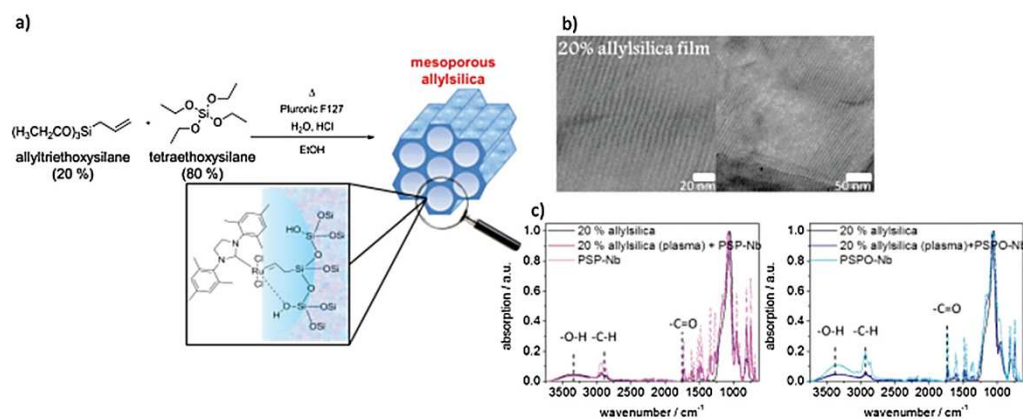


Fig. 6 (a) Schematic representation of the mesoporous allyltriethoxysilane containing silica mesoporous thin films and the binding of the ROMP catalyst. (b) Representative TEM images of mesoporous silica thin films containing 20 mol% allyltriethoxysilane. (c) Infrared spectra for mesoporous allylsilica containing 20 mol% allyltriethoxysilane (black) and PSP- (pink) or PSPO-modified mesoporous allylsilica films (blue).

is attached to the double bond located at the mesopore wall.²² Catalyst binding is indirectly proven by stable polymer attachment and reference experiments that did not show stable polymer attachment without the presence of catalyst or surface attached allyl groups. The activated catalyst is then able to perform the ROMP polymerization of SP-Nb and SPO-Nb resulting in surface grafted PSP and PSPO. To distinguish between the polymer grafted inside the porous matrix and the one on the outer surface we used a CO₂-based plasma treatment before catalyst binding. This CO₂-based plasma destroys the double bonds at the external surface (ESI[†]). Consequently, non-plasma treated samples are functionalized within the mesopores and on the external planar surface, and the plasma treated samples are exclusively functionalized within the mesoporous matrix. Infrared spectroscopy (Fig. 4c) comparing unmodified mesoporous allylsilica (black) and PSP modified allylsilica (pink) with the solution polymer reveals the presence of the allyl groups based on the C=C-vibration at 1636 cm⁻¹ and the presence of polymer visible in the carbonyl-vibration at 1728 cm⁻¹. All spectra are normalized to the Si-O-Si band at 1080 cm⁻¹ showing the presence of the mesoporous silica film structure after polymer functionalization. Comparing the UV-VIS absorption spectra for surface grafted PSP and PSPO (Fig. 7a-d) identical absorption bands as for the monomer and polymer in solution are observed at 568 nm for surface grafted PSP and at 608 nm for surface grafted PSPO. In addition, the much faster switching of PSPO back into the closed form compared to PSP is observed in accordance with the respective monomer and homopolymer in DMF solution.

The time-dependent absorption increases, and decreases monoexponentially (Fig. 7e) upon UV-irradiation and thermal relaxation (Fig. 7g and h). As observed for the monomer and polymer in solution, the grafted PSPO interconverts into the closed form within a few seconds at room temperature. Thus, the visible-light induced relaxation into the closed spiro form can be measured for surface grafted PSP under the applied experimental conditions (Fig. 7f) but not for grafted PSPO. Comparing the rate constants between surface grafted PSP

and PSPO with and without plasma treatment it seems that the polymer inside the mesopores (plasma treated samples) interconverts slightly faster into the open merocyanine form upon UV-irradiation compared to the polymer on the external surface (non-plasma treated samples) (Fig. 7e). This might be due to the lower molecular weight inside the pores as observed for RAFT polymerization⁴⁹ or due to interaction with the silica pore walls. The determined rate constants (k_{UV}) for grafted PSP and PSPO at plasma treated mesoporous surfaces and non-plasma treated mesoporous surfaces are summarized in Table 2. In comparison to the free polymer in solution the grafted PSPO interconversion under UV-irradiation is slower if grafted to the mesoporous surface for both plasma treated and untreated samples. For PSP on the other hand, the UV-excitation of the polymer grafted into the mesopores is slower than for the free polymer in solution, whereas the surfaces with grafted PSP at the external surface and within mesopores switch slightly faster than the free polymer in solution. Switching back from the open colored merocyanine form into the closed spiro form using visible light revealed a monoexponential time constant of k_{VIS} 0.17 s⁻¹ for non-plasma treated samples. This value is in between the observed time constant of the monomer (SP-Nb) and the polymer PSP in DMF solution. Time dependent absorption changes upon VIS irradiation for PSP-modified mesoporous films after plasma treatment could not be fitted using first order rate laws (Fig. 7f). They show an initial linear decrease of absorption. The thermal interconversion from the open merocyanine into the closed spiro form (Fig. 6g and h) is again much faster for grafted PSPO compared to grafted PSP. Plasma treated samples with grafted PSP show a k_{therm} of 0.001 s⁻¹, whereas plasma treated surfaces with grafted PSPO show an almost 3 orders of magnitude higher k_{therm} (k_{therm} 0.91 s⁻¹) under the applied experimental conditions. This corresponds to the observation of homopolymers in DMF solution (Fig. 3c and d).

Without plasma treatment, and thus with PSPO grafted also at the external surface, k_{therm} is slightly slower compared to the plasma treated films. Thus, both k_{UV} and k_{therm} , seem to be faster within the mesopores compared to the external surface.

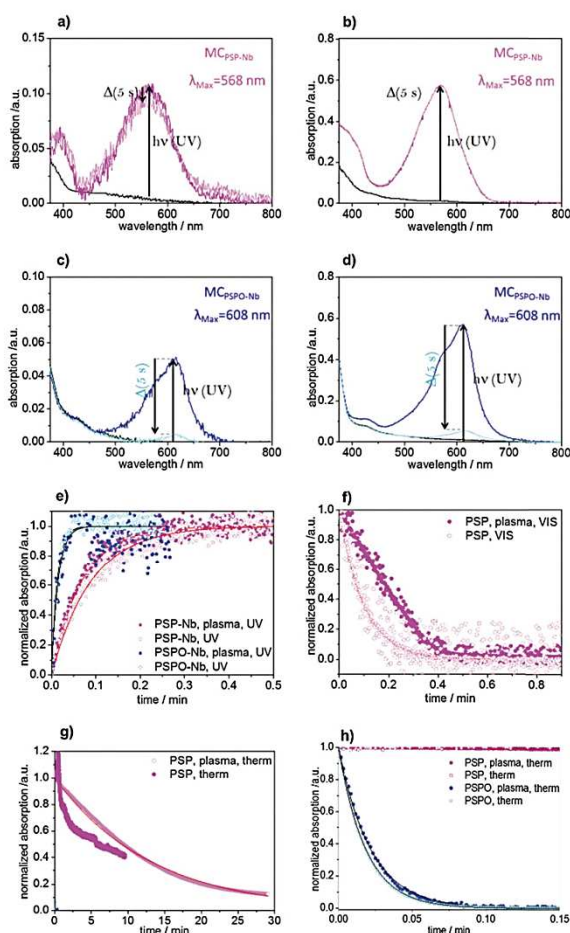


Fig. 7 UV-VIS absorption spectra of mesoporous allylsilica films functionalized with PSP with (a) and without plasma treatment (b) and functionalized with PSPO with (c) and without (d) plasma treatment in DMF (dry) under a nitrogen atmosphere. (e–h) Normalized absorption changes with time upon irradiation with constant flux densities of UV (e) and visible light (f) and at ambient temperature without irradiation (g and h) for PSP (pink) and PSPO (blue) with (filled circles) and without (empty circles) plasma treatment. Circles correspond to the measured values, and the solid lines represent the first-order kinetic fits. The kinetic data in (e) for PSP-Nb, plasma, UV (blue filled circles) were smoothed to exclude the effect of the UV-irradiation lamp (for details see the ESI†).

Comparing the thermal relaxation from the merocyanine into the closed spiro form a slower interconversion for surface grafted polymers as for the solution polymer is observed under the applied experimental conditions. This gives a first insight into the potential effects of spatial confinement in mesopores on photochromic properties of PSP and PSPO homopolymers.

To systematically correlate switching constants to spatial confinement in pores or at planar surfaces, molecular weight, polymer density and surface chemistry would have to be comparable between solution, porous and planar surfaces. This will be part of our future studies. Nevertheless, it is clear that SP and SPO species in the form of monomers or polymers in solution or grafted to surfaces show different switching kinetics which

might be beneficial for transport modulation in porous devices for example if transport velocity should be adjusted.

Photostability of PSP, PSPO, SP-Nb, and SPO-Nb

In addition to switching kinetics, switching fatigue and thus the behavior over several switching cycles are important for later potential transport control through pores. The photochromic interconversion process as well as the stability of the monomers and polymers during irradiation, the time-dependent absorption in several switching cycles for monomers and polymers in DMF as well as the surface grafted polymers in contact with DMF have been analyzed (Fig. 8).

The photochromic behavior is reversible for multiple cycles for SP-Nb, PSP, SPO-Nb and PSPO. However, the number of possible cycles is limited by fatigue as a result of the intense UV irradiation. In accordance with reported studies, a constant exposure to UV-light leads to decomposition and thus to a decrease in absorption (data not shown).^{38,50} Upon alternating UV- and visible irradiation or UV- and thermal influence, three to five UV-VIS irradiation cycles were measured for SP-Nb, PSP and surface attached PSP. Because of the fast thermal relaxation of SPO-Nb and PSPO from the merocyanine into the closed spiro form at ambient temperature, two to ten UV-thermal cycles were analyzed for SPO-Nb and PSPO. It can be observed that PSPO in contrast to SPO-Nb does not interconvert completely into the colorless closed form, visible by the merocyanine absorption that decreases to 0.02 a.u. (2%) but not to zero. Because of this a VIS irradiation step was included before subsequently irradiating with UV-light and starting the next switching cycle (Fig. 8c). All samples were irradiated until the merocyanine absorption reaches an equilibrium value (PSS). After in total 10.2 min (SPO-Nb and PSPO-bulk) UV-irradiation (corresponding to 10 irradiation cycles) SPO-Nb absorption decreases to 80% of the original value. The PSPO-Nb (Fig. 8b) shows a slightly lower loss of absorption intensity of 15% in eight switching cycles and a total UV irradiation time of 2.1 min (1.5 J cm⁻²). The SP-Nb absorption decreases about 15% within five switching cycles and a total irradiation time of 5 min, whereas the PSP shows a much stronger decrease of 50% within 4 cycles and a total UV-irradiation time of almost 4 min (2.8 J cm⁻²).

SPO-Nb and SP-Nb only show slight differences in switching stability at room temperature within 5 cycles of each 1 min UV-irradiation. Comparing the two polymers, this changes and PSPO is significantly more stable than PSP. The better photostability of PSPO in comparison to PSP is in accordance with the literature.³⁸

It is reported that spiropyran can undergo side reactions (e.g., oxidation reactions or reactions driven by radical formation) and that photofatigue is facilitated by dimer formation.^{15,38,51,52} In contrast to SP, SPO does not pass through a triplet state, which is susceptible to side reactions, but only through a singlet state upon UV-excitation.^{9,38} This might explain the observed better photostability of SPO-Nb and PSPO compared to SP-Nb and PSP. Besides the difference in switching kinetics this better photostability in subsequent irradiation cycles favors the use of spirooxazine derivatives instead of spiropyran derivatives in photochromic devices.

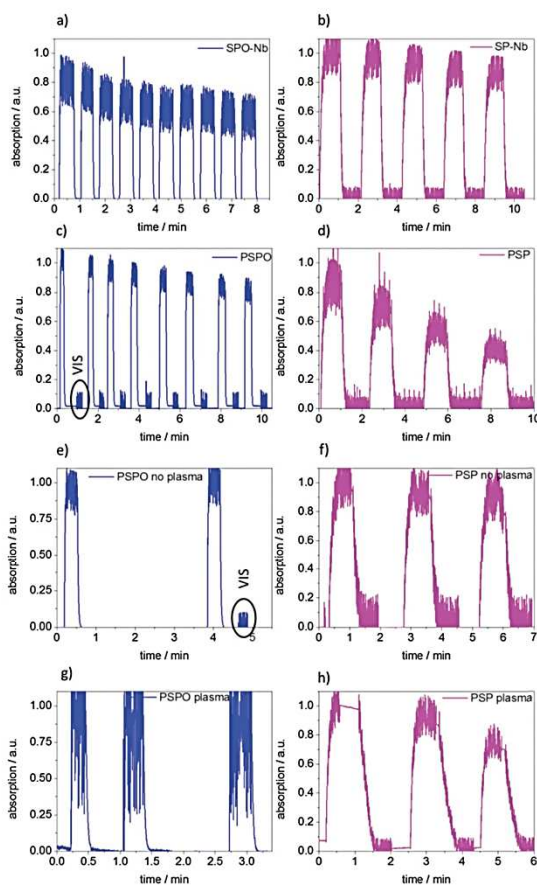


Fig. 8 Multiple switching cycles by alternating irradiation with UV and visible light for (a) SPO-Nb, (b) SP-Nb, (c) PSPO, (d) PSP dissolved in DMF and (f) PSP grafted to mesoporous allylsilica films without and (h) with plasma treatment as well as for (e) PSPO grafted to mesoporous allylsilica films without and (g) with plasma treatment. Total irradiation times and irradiation energies are summarized in the ESI† (Table S2).

Comparing the photo-fatigue upon photochromic conversion for the surface grafted polymer (Fig. 8e and f) with the bulk polymer (Fig. 8c and d) no significant differences can be observed for up to three switching cycles corresponding to a total irradiation time of 3 min for grafted PSPO and grafted PSP. Comparing the plasma and non-plasma treated mesoporous films it seems that the grafted polymer inside the mesopores in the case of PSP (Fig. 8h) as well as for PSPO (Fig. 8g) seems to show a slightly stronger absorption decrease within 3 switching cycles than the non-plasma treated samples (Fig. 8e and f). This could be related to the proximity of photoswitchable units in the spatial confinement of mesopores which might facilitate aggregate formation and thus photofatigue.

Conclusions

Based on a synthetic strategy for spiropyran-functionalized norbornene monomers and the derived ROMP homopolymers, we have developed a synthetic strategy for spirooxazine-functionalized

norbornene-based monomers and the corresponding SI-ROMP homopolymers. Spiropyran and spirooxazine substituted polynorbornenes were prepared in solution or grafted from mesoporous silica thin films using surface initiated ROMP. Based on UV/VIS- and NMR spectroscopic data, spiropyran- and spirooxazine homopolymers show very different photochromic behaviors and switching kinetics than the related molecular species. Different kinetics are expected to be useful for subsequent photochromic control of ion transport through pores. Based on NMR spectroscopy, the molar attenuated extinction coefficient (ϵ) was determined as well as the relative amount of species undergoing photochromic transition upon irradiation. This ratio varies between 6% and 60% under identical irradiation conditions and is significantly lower for homopolymers compared to the behavior of the respective monomer solutions. Interestingly, spiropyran- and spirooxazine homopolymers show slightly faster responses to irradiation when located inside the mesoporous matrix rather than in solution or on the external surface of a mesoporous silica film. This might be attributed to the influence of the spatial confinement on the photochromic behavior itself or on a lower molecular weight of polymers inside the pores. The latter was observed for example for iniferter-initiated polymerization by our group and can be attributed to the potential influence of spatial confinement on the polymerization. A tuning of photochromic rate constants should offer interesting possibilities in the sensing of confinement effects, control of release and ion transport characteristics. Consequently, our synthetic strategy and the understanding of switching properties in solution and inside mesopores offer a good basis towards further investigation of photochromically controlled ionic transport through mesopores. To achieve relevant transport rates the photochromic behavior of the functional polymers inside the pores and the wetting properties need to be optimized. This will constitute the next step towards light-controlled ionic transport through mesopores.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge Heike Herbert for GPC measurements and the NMR service of the Chemistry Department at the Technische Universität Darmstadt for routine NMR spectral measurements. This work was financially supported by Fonds der Chemischen Industrie, Boehringer Ingelheim Stiftung, Adolf-Messer-Stiftung, the European Research Council (ERC starting grant No. 257041) and Landes-Offensive zur Entwicklung wissenschaftlich-ökonomischer Exzellenz (LOEWE) of the State of Hessen through the research initiative "Soft Control".

References

- 1 Z. Chu and S. Seeger, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 2784–2798.
- 2 L. Chen, W. Wang, B. Su, Y. Wen, C. Li, Y. Zhou, M. Li, X. Shi, H. Du, Y. Song and L. Jiang, *ACS Nano*, 2014, **8**, 744–751.
- 3 M. Tagliazucchi and I. Szleifer, *Mater. Today*, 2015, **18**, 131–142.
- 4 S. Alberti, G. J. A. A. Soler-Illia and O. Azzaroni, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 6050–6075.

- 5 T. Li, X. He, P. Yu and L. Mao, *Electroanalysis*, 2015, **27**, 879–883.
- 6 D. J. Chung, Y. Ito and Y. Imanishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1994, **51**, 2027–2033.
- 7 Y. S. Park, Y. Ito and Y. Imanishi, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2606–2610.
- 8 E. Fischer and Y. Hirshberg, *J. Chem. Soc.*, 1952, 4522–4530.
- 9 J. Kohl-Landgraf, M. Braun, C. Öscoban, D. P. N. Goncalves, A. Heckel and J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 14070–14077.
- 10 G. Balasubramanian, J. Schulte, F. Müller-Plathe and M. C. Böhm, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **554**, 60–66.
- 11 X. Wang, J. Hu, G. Liu, J. Tian, H. Wang, M. Gong and S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137**, 15262–15275.
- 12 J. Hu and S. Liu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 8315–8330.
- 13 J. Groten, C. Bunte and J. Rühle, *Langmuir*, 2012, **28**, 15038–15046.
- 14 D. Dattilo, L. Armelao, G. Fois, G. Mistura and M. Maggini, *Langmuir*, 2007, **23**, 12945–12950.
- 15 H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark and M. Biesalski, *Langmuir*, 2013, **29**, 4525–4534.
- 16 K. H. Fries, J. D. Driskell, G. R. Sheppard and J. Locklin, *Langmuir*, 2011, **27**, 12253–12260.
- 17 J. Eda Hiro, K. Sumaru, Y. Tada, K. Ohi, T. Takagi, M. Kameda, T. Shinbo, T. Knamori and Y. Yoshimi, *Biomacromolecules*, 2005, **6**, 970–974.
- 18 M. Natali and S. Giordani, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 4010–4029.
- 19 R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 148–184.
- 20 L. Florea, D. Diamond and F. Benito-Lopez, *Macromol. Mater. Eng.*, 2012, **297**, 1148–1159.
- 21 T. Wu, G. Zou, J. Hu and S. Liu, *Chem. Mater.*, 2009, **21**, 3788–3798.
- 22 L. Florea, A. Hennart, D. Diamond and F. Benito-Lopez, *Sens. Actuators, B*, 2012, **175**, 92–99.
- 23 L. Hauser, A.-C. Knall, M. Roth, G. Trimmel, M. Edler, T. Griesser and W. Kern, *Monatsh. Chem.*, 2012, **143**, 1551–1558.
- 24 S. Samanta and J. Locklin, *Langmuir*, 2008, **24**, 9558–9565.
- 25 N. Liu, D. R. Dunphy, P. Atanassov, S. D. Bunge, Z. Chen, G. P. López, T. J. Boyle and C. J. Brinker, *Nano Lett.*, 2004, **4**, 551–554.
- 26 N. G. Liu, Z. Chen, D. R. Dunphy, Y. B. Jiang, R. A. Assink and C. J. Brinker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 1731–1734.
- 27 G. Wang, A. K. Bohaty, I. Zharov and H. S. White, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 13553–13558.
- 28 M. Zhang, X. Hou, J. Wang, Y. Tian, X. Fan, J. Zhai and L. Jiang, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 2424–2428.
- 29 I. Vlasiouk, C. D. Park, S. A. Vail, D. Gust and S. Smirnov, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 1013–1017.
- 30 A. Nayak, H. L. Liu and G. Belfort, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4094–4098.
- 31 C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle and R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.*, 2013, **232**, 39–44.
- 32 F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 4158–4169.
- 33 S.-R. Keum, S.-M. Ahn, S. J. Roh and S.-Y. Ma, *Dyes Pigm.*, 2010, **86**, 74–80.
- 34 F. M. Raymo and S. Giordani, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 4651–4652.
- 35 J. M. Galvin and G. B. Schuster, *Supramol. Sci.*, 1998, **5**, 89–100.
- 36 L. H. Peeck, R. D. Savka and H. Plenio, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 12845–12853.
- 37 D. G. Patel, M. M. Paquette, R. A. Kopelman, W. Kaminsky, M. J. Ferguson and N. L. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 12568–12586.
- 38 J. Biteau, F. Chaput and J.-P. Boilot, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9024–9031.
- 39 S. Wan, Y. Zheng, J. Shen, W. Yang and M. Yin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 19515–19519.
- 40 A. D. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremer, D. van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore and N. R. Sottos, *Nature*, 2009, **459**, 68–72.
- 41 L. Metzler, T. Reichenbach, O. Brügger, H. Komber, F. Lombeck, S. Müllers, R. Hanselmann, H. Hillebrecht, M. Walter and M. Sommer, *Polym. Chem.*, 2015, **6**, 3694–3707.
- 42 G. Mistlberger, M. Pawlak, E. Bakker and I. Klimant, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4172–4175.
- 43 J. B. J. Flannery, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 5660–5671.
- 44 S. Stitzel, R. Byrne and D. Diamond, *J. Mater. Sci.*, 2006, **41**, 5841–5844.
- 45 A. K. Chibisov and H. Görner, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 5211–5216.
- 46 C. Wolff, J. Kind, H. Schenderlein, H. Bartling, C. Feldmeier, R. M. Gschwind, M. Biesalski and C. M. Thiele, *Magn. Reson. Chem.*, 2016, DOI: 10.1002/mrc.4403.
- 47 N. Tamai and H. Masuhara, *Chem. Phys. Lett.*, 1992, **191**, 189–194.
- 48 C. Boissiere, D. Grosso, S. Lepoutre, L. Nicole, A. B. Bruneau and C. Sanchez, *Langmuir*, 2005, **21**, 12362–12371.
- 49 L. Silies, H. Didzoleit, C. Hess, B. Stühn and A. Andrieu-Brunsen, *Chem. Mater.*, 2015, **27**, 1971–1981.
- 50 G. Baillet, G. Giusti and R. Guglielmetti, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1995, **68**, 1220–1225.
- 51 G. Such, R. Evans, L. Yee and T. Davis, *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, 2003, **43**, 547–579.
- 52 A. Radu, R. Byrne, N. Alhashimy, M. Fusaro, S. Scarmagnani and D. Diamond, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2009, **206**, 109–115.

B.3 NMR-spektroskopische Untersuchung des Spiropyran und -oxazin-Monomers und Zuordnung

Die hier dargestellten Ergebnisse sind nicht unmittelbar für die Auswertung der in der Veröffentlichung gezeigten Kinetiken notwendig, vervollständigen jedoch das Gesamtbild des Projektes. Wie in Kapitel 2.3.1 und 2.6.2 dargestellt, finden sich in der Literatur Informationen zu ^1H und teilweise auch zu ^{13}C chemischen Verschiebungen verschiedener Merocyanin-Formen von Spiropyranen und -oxazinen in verschiedenen organischen Lösemitteln und bei verschiedenen Temperaturen. Die Messung der chemischen Verschiebungen von quartären ^{13}C Atomen erweist sich jedoch gerade für Photomerocyanine von Spiropyranen als schwierig, da oft nur kleine Anteile des Merocyanins erhalten werden können. Für die von Herrn Krohm synthetisierten Verbindungen wird keine große Abweichung erwartet, da die verwendeten Spiropyran und -oxazin-Motive keine unbekannten Substitutionsmuster aufweisen. Nichtsdestotrotz erfolgt die Aufnahme von vollständigen NMR-Spektren, unter anderem auch, um ^{13}C chemische Verschiebungen quartärer Kohlenstoffe in den Photomerocyaninen zu erhalten. In den anschließenden Abschnitten beschränkt sich die Diskussion der NMR-Daten im Wesentlichen auf die photochromen Spiropyran- und -oxazin-Motive, da die NMR-Parameter der Seitenkette für die geschlossene und offene Form bis auf wenige Ausnahmen identisch sind.

B.3.1 Untersuchung des Spiropyrans

Aus vorhergehenden Arbeiten mit Spiropyranen ist bekannt, dass vergleichsweise hohe Anteile des Photomerocyanins bei tiefen Temperaturen in polaren organischen Lösemitteln erhalten werden können.^[94] Daher wird für die Ermittlung der ^1H und ^{13}C chemischen Verschiebungen deuteriertes Dimethylformamid als Lösungsmittel gewählt und die Mischung bei einer Temperatur von 250 K mit einer Wellenlänge von 375 nm belichtet. Dabei werden neue Resonanzen beobachtet (Abbildung 4-20 b). Die Anzahl der neuen Resonanzen, die dem Merocyanin zugeordnet werden, ist jedoch kleiner als die erwartete Anzahl. Auch in heteronuklearen Korrelationsexperimenten ist die Anzahl der neuen Korrelationen kleiner als die erwartete Anzahl an Resonanzen. Es wird vermutet, dass es zu einer Signalüberlappung kommt und daher nicht alle Resonanzen des Merocyanins

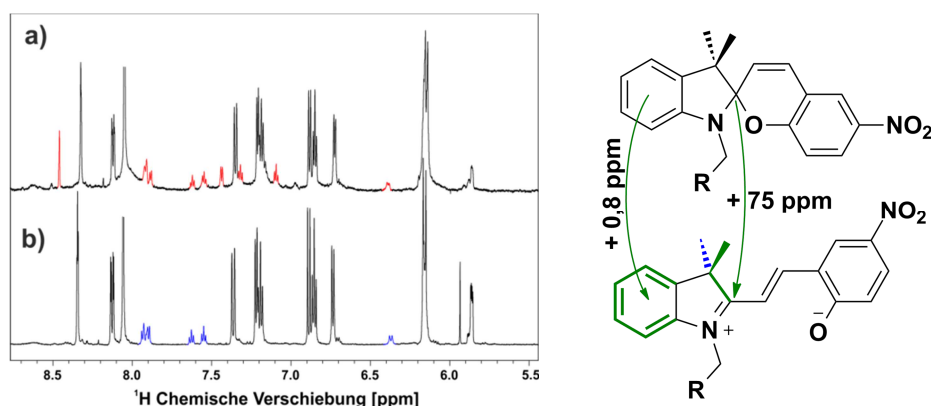


Abbildung 4-20: (links) ^1H -NMR-Spektren von Norbornen-Spiropyran Proben in DMF- d_7 während der Bestrahlung mit UV-Licht a) bei 260 K (700 MHz Protonenresonanzfrequenz) mit rot eingefärbten Signalen des Merocyanins und b) bei 250 K (600 MHz Protonenresonanzfrequenz) (rechts) Visualisierung der Entschirmung der Protonen im Indolin-Motiv um durchschnittlichen 0,8 ppm und Änderung der ^{13}C chemischen Verschiebung des Spirokohlenstoffs um 75 ppm.

getrennt von denen des Spiropyrans beobachtet werden können. Da aus den Messungen des Spiropyrans und Spirooxazins, die im vorherigen Kapitel in der Veröffentlichung gezeigt sind, bekannt ist, dass die ^1H chemischen Verschiebungen der Merocyanin-Formen temperaturabhängig sind, werden die Messungen bei 260 K wiederholt (Abbildung 4-20 a). Die Erhöhung der Temperatur kann zu einem kleineren Anteil an Merocyanin führen. Dieser Nachteil wird aber von der Beobachtung einer größeren Anzahl an separierten Resonanzen mehr als ausgeglichen.

Bei beiden Temperaturen werden homo- und heteronukleare Korrelationsexperimente durchgeführt, um eine Zuordnung der beobachteten Resonanzen zu ermöglichen. Für das Merocyanin, können die Resonanzen des Indolin-Motivs eindeutig zugeordnet werden. Dabei wird im Vergleich zum Spiropyran für die ^1H und ^{13}C Signale eine Tieffeldverschiebung (also Entschirmung der Kerne) beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum finden sich mehrere breite Signale, welche den Doppelbindungsprotonen des Merocyanins zugeordnet werden könnten, diese Signale sind aber in heteronuklearen Experimenten nicht eindeutig identifizierbar, sodass eine zweifelsfreie Zuordnung nicht möglich ist. Linienverbreiterungen der Doppelbindungsprotonen über Austausch sind auch für andere Nitro-Spiropyrene in Anwesenheit von Säuren^[94,105] und für Dinitro-Spiropyrene^[251] mit inverser Photochromie in organischen Lösemitteln bekannt. Die ^{13}C Resonanzen des Chromen-Motivs sind auf Grund fehlender oder zu schlecht aufgelöster Resonanzen in den gemessenen HMBC Experimenten nicht abschließend zuordenbar. Bei der gegebenen Temperatur könnte dies jedoch nur durch Verlängerung der Messzeit erreicht werden. Für Spiropyrene ist jedoch bekannt, dass es bei Belichtung zur Zersetzung kommt, sodass eine Erhöhung der Messzeit nicht notwendigerweise hilfreich für die Aufklärung ist, sondern durch Entstehung von Abbauprodukten komplizierter wird.^[90,252-255] Obwohl die Untersuchung des Chromen-Motivs nicht erfolgen kann, liefern die erhaltenen HMBC Spektren Informationen zum Spirokohlenstoff des Spiropyrans und dem korrespondierenden sp^2 hybridisierten Kohlenstoff im Merocyanin. Die ^{13}C Verschiebung ändert sich von 107 ppm im Spiropyran zu 182 ppm im Merocyanin. Die Identifizierung der vorliegenden Merocyanin Isomere mit Hilfe von NOE Experimenten analog zu Delbaere *et al.*^[233] oder über Messung der $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante analog zu Hobley *et al.*^[106] kann an dieser Stelle nicht erfolgen, da für beide Analysen die beiden Doppelbindungsprotonen identifiziert und zugeordnet sein müssen. So kann höchstens vermutet werden, dass sich das untersuchte Spiropyran vergleichbar zu anderen (Di)-Nitrospiropyranen verhält und das Merocyanin als TTT und TTC Isomer vorliegt.^[106]

B.3.2 Untersuchung des Spirooxazins

Für das Spirooxazin lassen sich bei vergleichbar (tiefer) Temperatur und Belichtungsintensität ebenfalls hohe Anteile des Merocyanins erzeugen (Abbildung 4-21). Daher können mit homo- und heteronuklearen Korrelationsexperimenten alle ^1H und ^{13}C Resonanzen des Merocyanins eindeutig zugeordnet werden. Ähnlich zum Spiropyran zeigt das Merocyanin des Spirooxazins eine Tieffeldverschiebung (also eine Entschirmung) der ^1H und ^{13}C Kerne im Indolin-Motiv. Für das Chromen-Motiv wird eine Hochfeldverschiebung (also Abschirmung) der Protonen und eine Tieffeldverschiebung der ^{13}C Resonanzen beobachtet. Ein Vergleich mit dem Merocyanin des Spiropyrans wird an dieser Stelle nicht angestrebt, da für das Spiropyran-Merocyanin nicht alle

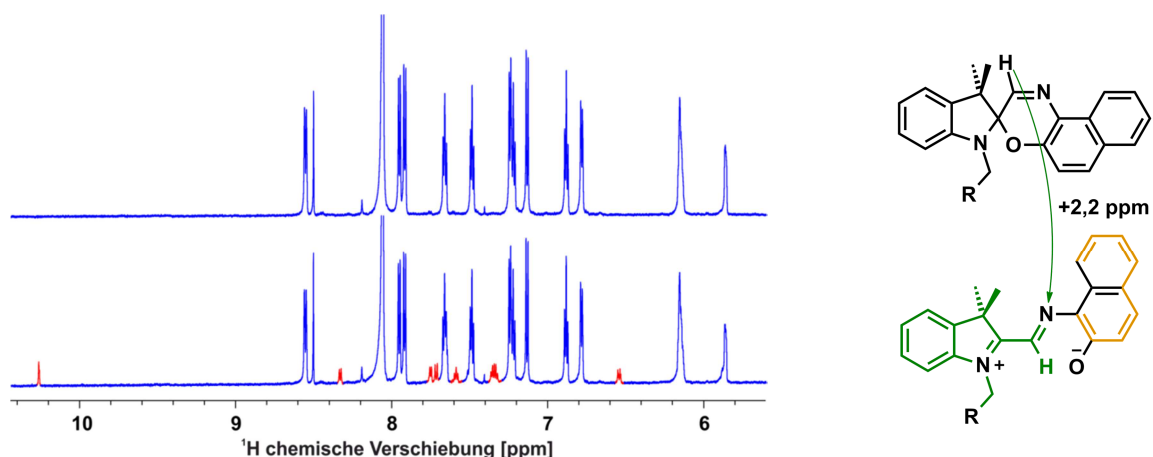


Abbildung 4-21: (links) ^1H -NMR-Spektren von Norbornen-Spirooxazin in $\text{DMF-}d_7$ bei 240 K vor (oben) und bei Belichtung (unten) mit UV-Licht (365 nm). Die Signale der Merocyanin-Form sind rot eingefärbt. (rechts) Visualisierung der relativen ^1H chemischen Verschiebung des Merocyanins im Vergleich zum Spirooxazin. Positionen mit entschirmten Protonen sind in grün markiert und solche mit abgeschirmten Protonen in orange.

Resonanzen beobachtet und eindeutig zugeordnet werden können. Für das Merocyanin des Spirooxazins ist es weiterhin möglich das an der C-N-Doppelbindung lokalisierte Proton zu identifizieren. Dessen ^1H chemische Verschiebung ist im Vergleich zur geschlossenen Form um ca. 2,2 ppm tieffeldverschoben. Wie für das Spiropyran, kann auch für das Spirooxazin die Änderung der ^{13}C chemischen Verschiebung des Merocyanin aus HSQC und HMBC Spektren (siehe Anhang 7.5.1 und 7.5.2) erhalten werden.

Für das Spirooxazin wird analog zu Delbaere *et al.*^[233] über NOE Experimente eine Analyse der vorliegenden Merocyaninisomere durchgeführt. In einem NOESY Spektrum einer Mischung aus Spirooxazin und seinem Merocyanin finden sich eine Vielzahl an NOE Kreuzsignalen. Für die Identifizierung der vorliegenden Isomere sind vor allem NOEs relevant, an denen das Doppelbindungsproton beteiligt ist. In einem 1D ^1H NMR findet sich für dieses Proton eine einzelne

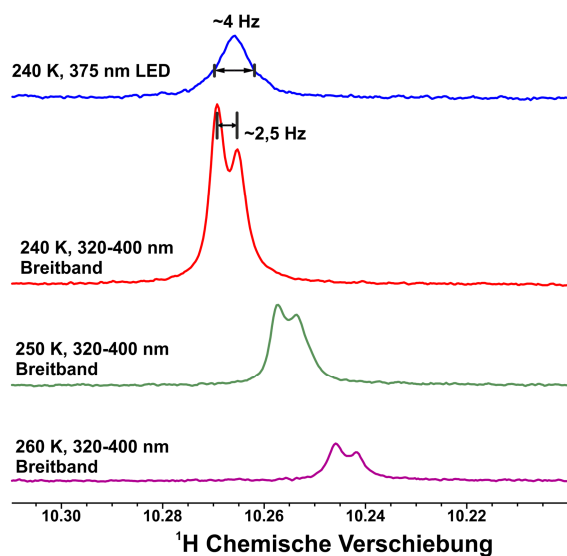


Abbildung 4-22: Ausschnitt aus ^1H -NMR-Spektren von Spirooxazin-Proben in $\text{DMF-}d_7$ bei verschiedenen Temperaturen mit der Resonanz, die dem Doppelbindungsproton zugeordnet wird. Die Spektren sind auf gleich große Lösemittel-Restsignale skaliert. Mit zunehmender Temperatur wird neben einer abnehmenden Signalintensität (kleinerer Anteil des Merocyanins) eine Hochfeldverschiebung (Abschirmung) der Resonanz beobachtet. Mit zunehmender Magnetfeldhomogenität kann eine Linienaufspaltung der Resonanz von ca. 2,5 Hz beobachtet werden.

Resonanz (breites Singulett, FWHH = 4,3 Hz) bei ca. 10,3 ppm, wie auch von Delbaere *et al.*^[233] beobachtet (Abbildung 4-41). Für weitere Messungen mit einer besseren Magnetfeldhomogenität wird jedoch eine Überlagerung aus zwei Singulett (FWHH ~ 2-3 Hz) oder ein Duplett beobachtet, was für die Präsenz, im Falle zweier Singulett, für zwei Konformere sprechen könnte. Skalare Kopplung kann als mögliche Ursache für die Linienaufspaltung nicht gänzlich ausgeschlossen werden, da für das Doppelbindungsproton $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung mit einer der drei Methylgruppen des Indolins möglich ist. Die Linienseparation beträgt ca. 2,5 Hz, was durchaus im Bereich von $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplungen liegt. In der Veröffentlichung von Delbaere *et al.*^[233] sind die ^1H -NMR-Spektren der belichteten SPO/MC-Mischung nur im Bereich von 6,4 ppm bis 8,7 ppm gezeigt, sodass ein direkter Vergleich der Linienformen nicht möglich ist. Die anderen Resonanzen des Merocyanin Signalsatzes weisen keine Abweichung von der erwarteten Signalform auf. Zudem ist eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung des Doppelbindungsprotons zu beobachten. Dies spricht dafür, dass zwei Stereoisomere vorliegen, die in schnellem Austausch (Austausch auf der Submillisekunden- oder Millisekunden-Zeitskala) stehen. Im NOESY-Spektrum (Abbildung 4-23) dieser Mischung zeigen sich zwei NOE Kreuzsignale, die eine Wechselwirkung des Doppelbindungsprotons mit a) der N-CH₂-R Gruppe der Seitenkette und b) den geminalen Methylgruppen im Indolin-Motiv indizieren, sodass sowohl das TTC als auch das CTC Isomer vorliegen können, wie auch von Delbaere *et al.*^[233] berichten. Die Beobachtung des Kreuzsignals des Doppelbindungsprotons und der Methylgruppe könnte aber auch, wie von Hobley *et al.*^[106] für Messungen des Spiropyrans 6,8-dinitro-BIPS berichtet, durch lang-reichweitige J_{HH} -Kopplung verursacht werden, sodass die Anwesenheit des CTC Isomers fälschlicherweise angenommen werden könnte. Falls die oben beschriebene Linien-Separation der Resonanz des Doppelbindungsprotons tatsächlich durch $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung hervorgerufen wird, so ist es durchaus möglich, dass das Kreuzsignal in

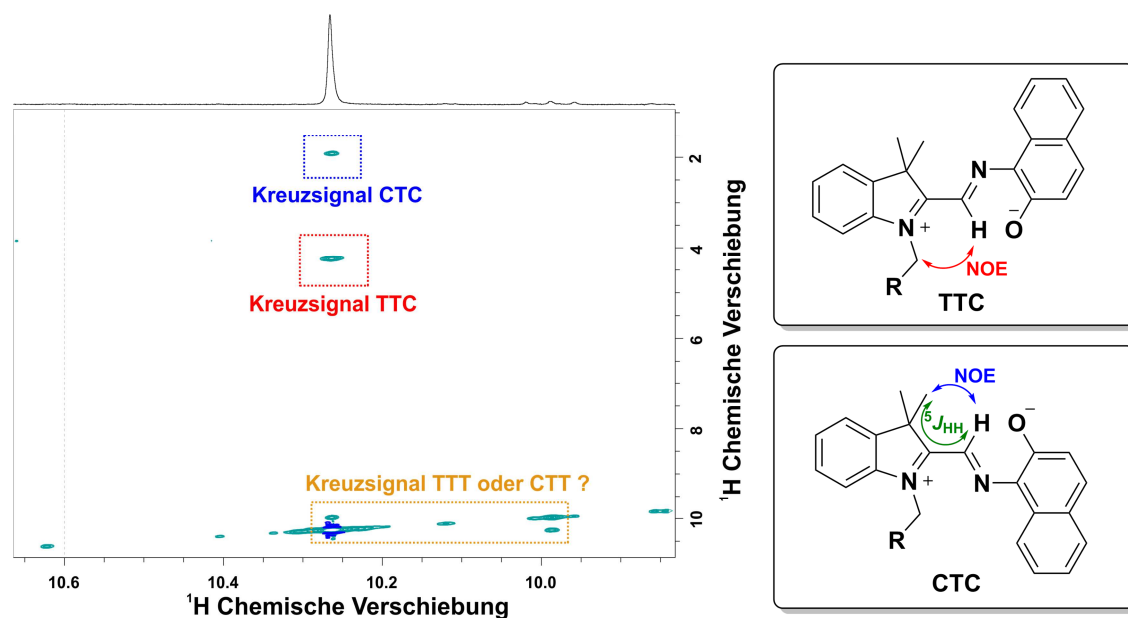


Abbildung 4-23: (links): Ausschnitt des NOESY Spektrums (600 MHz Protonen-Resonanzfrequenz, bei 240 K in DMF-*d*₇ und Belichtung mit 375 nm) in einem photostationären Zustand mit ca. 20 % Merocyanin mit zwei Kreuzsignalen des an der Doppelbindung lokalisierten Protons des Merocyanins zur N-CH₂-Gruppe der Seitenkette (TTC Isomer) und zu den -CH₃-Gruppen des Merocyanins (CTC Isomer). Im orangenen Kasten sind zusätzliche Kreuzsignale zwischen dem Doppelbindungsproton der TTC/CTC Isomere und einer nicht zugeordneten Resonanz bei ca. 9,8 ppm zu finden. (rechts) Strukturen der beiden Isomere TTC und CTC und Visualisierung der NOE Kontakte, die zu den Kreuzsignalen führen.

NOESY ebenfalls durch $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung zwischen Methylgruppe und Doppelbindungsproton verursacht wird. Abschließend ließe sich das durch Aufnahme von NOE Aufbaukurven klären. Falls sich in einem solchen Experiment die Signalintensität des Kreuzsignals nicht erhöht, so ist davon auszugehen, dass das Signal durch $^5J_{\text{HH}}$ -Kopplung von Methylgruppe und Doppelbindungsproton zustande kommt.

In den vorliegenden Spektren finden sich keine NOE Kreuzsignale zwischen dem Proton an der Doppelbindungsposition und Protonen des Chromen-Motivs. Dies kann entweder auf die eine sehr niedrige Konzentration entsprechender Isomere (TTT und CCT) hinweisen oder die gewählten Aufnahmeparameter führen nicht zum Aufbau entsprechender Signale detektierbarer Intensität. Bei genauerer Betrachtung der spektralen Region um die Resonanz des Doppelbindungsprotons, können a) im 1D ^1H NMR weitere Signale mit sehr kleiner Signalintensität und b) im NOESY Kreuzsignale zwischen diesen Signalen und dem des Doppelbindungsprotons beobachtet werden. Dies deutet darauf hin, dass mindestens ein weiteres Isomer mit, verglichen zu den TTC und CTC Isomeren, deutlich anderen chemischen Verschiebungen in der Mischung vorhanden ist. Im NOE Spektrum lassen sich weitere Kreuzsignale finden, die einen langsamen Austausch zwischen dem Doppelbindungsprotonen und einer weiteren Resonanz bei 9,8 ppm vermuten lassen (Abbildung 4-23 orange markierte Signale). Ein NOE oder J -Kopplung wird ausgeschlossen, da dieses Signal nicht zum Signalsatz des TTC/CTC Isomers gehört. Die chemische Verschiebung von 9,8 ppm könnte zu einem Doppelbindungsproton in einem CTT oder TTT Isomer passen. Ob es sich allerdings tatsächlich um das CTT, TTT Isomer oder ein *cisoides* Isomer handelt, kann an dieser Stelle nicht bestimmt werden, da a) die Signalintensitäten zu gering für die Messung mehrdimensionaler NMR-Experimente sind und b) kein vollständiger Signalsatz identifiziert werden kann. Die Bildung eines Zersetzungsprodukts kann hier ausgeschlossen werden, da die Signale in der Dunkelheit verschwinden, sodass es sich auch bei dieser Verbindung um eine photochrome Substanz handeln muss.

B.4 Fazit

Die in den Abschnitten B.2 und B.3 dargestellten Ergebnisse zur Photochromie von Spiropyran- und Spirooxazin-Norbornenen und deren Homopolymer zeigen, dass mit *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten Informationen über chemische Verschiebungen von Photo-Intermediaten in photo-stationären Zuständen erhalten werden können. Obwohl die Konformation der Merocyanin-Form des Spirooxazins nicht abschließend geklärt werden konnte, zeigen die durchgeführten NOE-Experimente, dass intramolekulare Wechselwirkungen über den Raum genutzt werden können, um Konformation und Konfiguration von Photo-Intermediaten zu untersuchen. Über die Messung von Konzentrations-Zeit-Profilen, lassen sich Parameter wie die Halbwertszeit der thermischen Relaxation nach dem Beenden der Belichtung erfassen. Dies gibt Aufschluss über die Stabilität des Photo-Intermediats. Die Kombination von NMR und UV/Vis Experimenten eröffnet die Möglichkeit molare Absorptionskoeffizienten für Systeme zu bestimmen, bei denen die Verteilung der Isomere im thermischen Gleichgewicht zunächst unbekannt ist.

C.1 Motivation

Supramolekulare Aggregate sind Systeme, bei denen Moleküle beispielsweise durch Wasserstoffbrücken oder π - π -Stapelbildung große Überstrukturen bilden. Eine Klasse von Stoffen, welche über Wasserstoffbrücken-Bindungen supramolekulare Aggregate bilden, sind Benzoltricarboxamide (BTA). Diese bilden je nach Seitenkette verschiedene Aggregate aus.^[256] So wird für BTAs mit Alkylseitenketten berichtet, dass im Festkörper stäbchenförmige Aggregate vorliegen und sich bei Raumtemperatur thermotrope flüssigkristalline Phasen ausbilden können^[257]. In *n*-Alkanen bilden alkyl-substituierte BTAs Organogele aus.^[258] Für BTAs mit polaren Seitenketten wie sulfonierte Azobenzole werden in Wasser ebenfalls helikale kolumnare Aggregate gebildet und es können lyotrop flüssigkristalline Phasen beobachtet werden.^[259]

Dies ist für die NMR-Spektroskopie von Relevanz, weil lyotrope flüssigkristalline Phasen als sog. Alignmentmedien für die Messung anisotroper NMR-Parameter wie z.B. Dipolare Restkopplungen werden können.^[260-261] Diese wiederum können für die Aufklärung der räumlichen Struktur organischer Verbindungen hilfreich sein. Leyendecker *et al.* konnten erstmals lyotrop flüssigkristalline Phasen mit alkyl-substituierten BTAs in organischen Lösemitteln erzeugen und für die Messung von RDCs einsetzen.^[262] Zur Auswertung ist allerdings auch die Messung einer möglichst vergleichbaren isotropen NMR-Proben notwendig. Daher ist die Entwicklung von schaltbaren Alignmentmedien von großem Interesse, bei denen durch einen Stimulus zwischen isotroper Lösung und anisotroper Phase geschaltet werden kann. Der Einsatz von photochromen BTAs

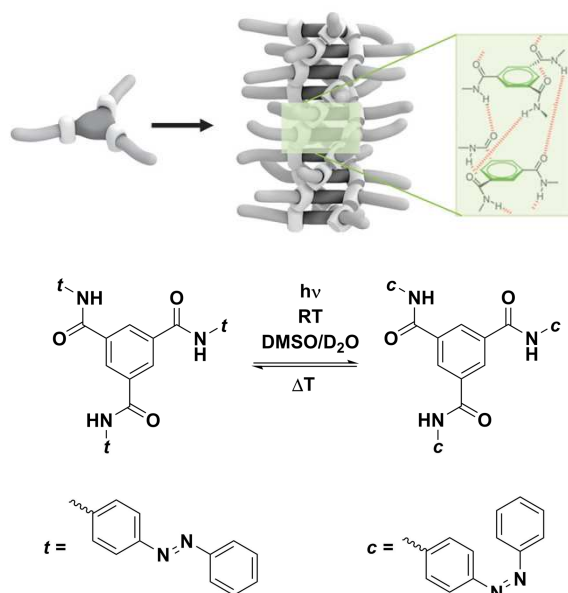


Abbildung 4-24: (oben) Darstellung der Aggregation von 1,3,5-Benzoltricarboxamiden zu helikalen eindimensionalen Aggregaten und Verdeutlichung der vermuteten Stabilisierung solcher Aggregate über intermolekulare Wasserstoffbrücken. [Reproduziert aus ^[256] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry] (unten) Lichtinduzierte *trans-cis* Isomerisierung des Azobenzol-1,3,5-Benzyltricarboxamids.

könnte hierbei ein möglicher Weg sein. Azobenzol substituierte BTAs bilden in wässrig/organischen Lösungen hohle Fasern aus, wenn die Seitenketten vorwiegend *trans* konfiguriert vorliegen.^[263-266] Bei Belichtung mit UV-Licht werden diese Aggregate zerstört, da die Seitenketten zum *cis*-Isomer umgewandelt werden. Es bilden sich kleinere sphärische Aggregate aus.^[263] Im AK Thiele besteht die Hoffnung, dass für andere Lösemittel ein Aggregationsverhalten hin zu stäbchenförmigen Aggregaten gefunden werden kann und flüssigkristalline Phasen zu beobachten sind, welche sich bei Bestrahlung mit Licht in eine isotrope Lösung umwandeln lassen. Idealerweise wäre dieser Prozess reversibel. Herr Leyendecker hat das in Abb. 4-24 gezeigt Azobenzol-substituierte-BTA im Rahmen seiner Dissertation synthetisiert. Die photochromen Eigenschaften in wässrig/ organischen Lösungen und wasserfreien organischen Lösungen wurden von mir untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Publikation und im anschließenden Kapitel zusammengefasst.

C.2 Veröffentlichung: BTA in organische Lösungen

Die Photochromie des gezeigten BTAs ist interessant, weil drei gleiche photochrome Gruppen pro Molekül vorhanden sind. Daher sind nicht nur zwei Isomere sondern vier Konfigurations-Isomere denkbar. Es lassen sich zwei symmetrische Isomere (mit drei *trans* (*ttt*) oder drei *cis* (*ccc*) Azobenzolen) sowie zwei unsymmetrische (zwei *trans* und ein *cis* (*ttc*) oder ein *trans* und ein *cis* (*tcc*) Azobenzol) finden. Die Verteilung dieser Isomere im thermischen Gleichgewicht und unter Belichtung wurde weitergehend untersucht. Um einen Effekt durch Bildung von Aggregaten auszuschließen, wurden die Experimente in DMSO mit geringem Wasseranteil durchgeführt.

Mittels *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten sollten Informationen zu folgenden Punkten erhalten werden:

- Isomeren-Verteilung im thermischen Gleichgewicht
- Isomeren-Verteilung im photostationären Zustand
- Reaktionsraten der thermischen *cis-trans* Relaxation der verschiedenen Isomere
- ¹H und ¹³C chemische Verschiebungen der verschiedenen Isomere

Hierfür wurden zunächst ¹H NMR-Experimente sowie mehrdimensionale NMR-Experimente durchgeführt, um eine eindeutige Signalzuordnung für alle möglichen Isomere zu erhalten. In ¹H-NMR-Spektren unterscheiden sich die einzelnen Isomere anhand der Protonen am zentralen Aromaten sowie den Amidprotonen. Für die beiden symmetrischen Isomere sind alle drei Protonen am zentralen Aromaten isochron und zeigen im Spektrum ein Singulet während für die unsymmetrischen Isomere zwei Signale mit der Intensitätsverteilung 1:2 (bzw. 2:1) beobachtet werden. Bei Belichtungsexperimenten wird zudem beobachtet, dass die ¹H und ¹³C Verschiebungen der Azobenzolseitenketten auch von der Konfiguration der anderen beiden Seitenketten abhängen. Daher wurden u. a. auch ein ASAP-HSQC-Experiment^[199] mit einer hohen Auflösung in der ¹³C-Dimension und ein BIRD-entkoppeltes HSQC^[267] mit homonuklearer Entkopplung in der Protonen-Dimension aufgenommen, um die ¹H und ¹³C chemischen Verschiebung der vier Isomere zu bestimmen. Da die Protonen Signale des zentralen Aromaten basislinien getrennt sind, kann die Konzentration der einzelnen Isomere (während der Belichtung) gut bestimmt werden. Im

thermischen Gleichgewicht liegt vorwiegend das *ttt* Isomer vor, welches bei Belichtung mit UV-Licht in einer Folgereaktion über das *ttc* Isomer und das *tcc* Isomer in einen photostationären Zustand mit einer Mischung mit vorwiegend *ccc* Isomer umgewandelt wird. Aus Konzentrations-Zeitprofilen wurde von Herrn Lukas Kaltschnee, basierend auf der Annahme einer aufeinanderfolgenden Isomerisierung (Folge-Reaktion), die Reaktionsraten der thermischen Relaxation der einzelnen Isomere ins thermische Gleichgewicht bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Relaxationsgeschwindigkeit maßgeblich von der Anzahl der *cis* Azobenzole im Isomer abhängt. So wird beobachtet, dass das *ccc* Isomer dreimal schneller zum *tcc* Isomer relaxiert und das *tcc* Isomer zweimal schneller zum *ttc* Isomer als das *ttc* Isomer zum *ttt* Isomer. In UV/Vis Messungen der Mischung zeigt sich, dass aus aufgenommenen Absorptionsspektren die Konzentration an *trans* und *cis* konfigurierten Seitenketten bestimmt werden kann, falls die Absorptionskoeffizienten bekannt sind. Aussagen zur Population der vier Isomere können jedoch nur schwierig getroffen werden, da die Absorptionsbanden der Isomere überlagern. Dies zeigt, dass *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente zu optischen Methoden komplementäre Ergebnisse liefern können.

Die Ergebnisse dieses Abschnitts sind veröffentlicht in *ChemComm*:

J. Kind, L. Kaltschnee, M. Leyendecker, C. M. Thiele, „Distinction of trans-cis photoisomers with comparable optical properties in multiple-state photochromic systems – Examining a molecule with three azobenzenes via *in situ* irradiation NMR”, *Chem. Commun.* **2016**, 52, [12506-12509](#).

Publiziert von der Royal Society of Chemistry.

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und wird im elektronischen Material zu Verfügung gestellt.



Cite this: *Chem. Commun.*, 2016, 52, 12506

Received 17th August 2016,
Accepted 26th September 2016

DOI: 10.1039/c6cc06771a

www.rsc.org/chemcomm

Distinction of *trans*–*cis* photoisomers with comparable optical properties in multiple-state photochromic systems – examining a molecule with three azobenzenes *via in situ* irradiation NMR spectroscopy†

Jonas Kind, Lukas Kaltschnee, Martin Leyendecker and Christina M. Thiele*

Photochromic compounds like azobenzenes are widely used for the production of stimuli responsive materials. To analyse cascaded azobenzene switching inside a benzene-tricarboxamide (BTA) with three azobenzene moieties in a site-specific fashion, we used *in situ* irradiation NMR spectroscopy. Four photoisomers can be distinguished by their chemical shifts. Analysis of ^1H , ^{13}C and ^{15}N shifts reveals that the configuration of one sidechain has an influence on the chemical shifts of both the other sidechains. Interconversion kinetics upon irradiation with ultraviolet (UV) light as well as molar fractions in photostationary states (PSS) were examined. Analysis of thermal fading of the different photoisomers into the ground state shows that thermal relaxation rates of all three azobenzene moieties behave as if they were independent of each other.

Since the discovery of photochromism¹ of azobenzene in the 20th century,² its derivatives have been optimised in many ways to tune their absorption wavelengths, their solubility or their stability.^{3–7} They are used, e.g., in molecular machines,^{8,9} to control assembling processes,¹⁰ or in light-controllable enzymes.¹¹

For multi-state photochromic systems such as azobenzene benzene-tricarboxamides,^{12–14} azobenzene cyclohexane-tricarboxamides¹⁵ or polymers containing spiropyran moieties,¹⁶ several photoisomers are possible. However, the presence of more than two photoisomers has been mentioned in only a few publications.¹⁷ In most cases, switching behaviour is examined with respect to bulk properties and the different photoisomers or populations of the sidechain configurations remain uncharacterised. For those systems, photochromic moieties are treated as if they were isolated, and effects from neighbouring photochromic groups are neglected. It is thereby assumed that the configuration of neighbouring groups does not affect the photochromic behaviour of a

single moiety. We ascribe this to the fact that photochromic systems are usually examined by UV/Vis spectroscopy. Using this method, discrimination between photoisomers is only possible for isomers with sufficiently different absorption wavelengths like in multicolour systems.¹⁸ Furthermore, for quantifying populations of different isomers, all respective extinction coefficients have to be known. We show here that NMR can be used as a complementary method, as photoisomers with similar absorption wavelengths might still be discriminable based on their chemical shifts. Molar absorption coefficients of metastable photoisomers can be obtained *via* combined NMR and UV/Vis measurements.^{19–21} Additionally, by using *in situ* irradiation,^{22–27} NMR is capable of measuring molar fractions of photoisomers in photostationary states and their evolution during excitation and relaxation.^{28,29}

The photochromic *trans*–*cis* isomerisation of azobenzenes upon irradiation with UV light is well characterised.⁴ Azobenzenes show high conversion, slow thermal bleaching and high stability in terms of decomposition reactions. Therefore, we examined a benzene-1,3,5-tricarboxamide (BTA) **1** with three azobenzene moieties as a model compound for photochromic systems with multiple photochromic moieties. For this BTA **1**, four photoisomers (all-*trans* *ttt*, *trans,trans,cis* *ttc*, *trans,cis,cis* *tcc* and all-*cis* *ccc*) are expected (Fig. 1). The *ttt* isomer should be the major component in thermal equilibrium and fractions of *cis* containing isomers should increase during UV irradiation. If UV/Vis spectroscopy is used for the examination of this system, the spectrum obtained in thermal equilibrium shows a strong absorption band between 320 and 420 nm, which is caused by the *trans*-azobenzenes, as well as a weak absorption band from 420 nm to 520 nm, which is caused by *cis*-azobenzenes (see the ESI,† Fig. S1 and S2).^{13,30} Upon UV irradiation, a decreasing absorption between 320 and 420 nm and an increasing absorption below 320 nm and above 420 nm are observed.¹³ A discrimination of the four photoisomers of BTA **1** and measurement of their population is not possible using this approach, as differences in the absorption wavelengths of the different isomers are too small to give rise to separate absorption bands.

Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Str. 16, D-64287 Darmstadt, Germany.
E-mail: cthiele@thielelab.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional NMR and UV/vis data, experimental details. See DOI: 10.1039/c6cc06771a

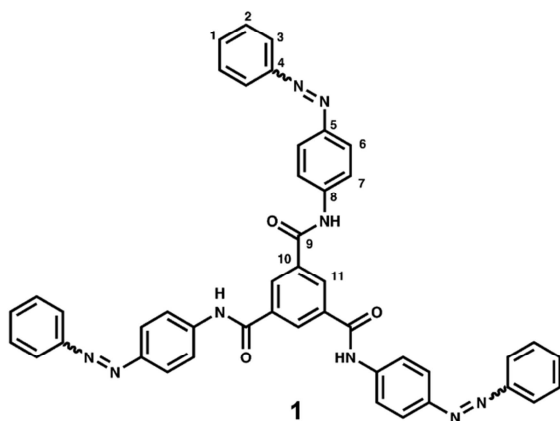


Fig. 1 Structure of the examined BTA **1** with the numbering used. Variable configurations (*trans* or *cis*) of the azobenzene sidechains are indicated by wavy bonds. For three sidechains with two possible configurations each, four isomers are possible.

As *trans*–*cis* isomerisation in azobenzenes affects the dipole moment,³¹ the shape and the conjugation,³² different chemical shifts are expected for *trans* and *cis* azobenzene sidechains.^{27,33} Protons located at the central benzene ring (H_{11}) and amide protons (NH) could be used as indicators for the structure of the photoisomers. For both isomers with a uniform configuration of all the three azobenzene moieties (*ttt* and *ccc*), one singlet is expected for the H_{11} protons and one for all three NH protons (for numbering, see Fig. 1). In contrast, chemical inequivalence occurs for the mixed isomers. Thus signal sets of two signals with integral ratios of 2 : 1 and 1 : 2 (and *vice versa*) are expected for H_{11} and NH of the *tcc* and *ttc* isomers, respectively.

These signal patterns can already be observed in ^1H -NMR spectra of freshly prepared samples, in which the number of resonances and

their respective signal intensities indicate the presence of one highly populated species and a less populated one (Fig. 2a). The highly populated species in the thermal equilibrium is identified as the stable *ttt* photoisomer, whereas the less populated species shows two H_{11} and NH resonances and is identified as the *ttc* isomer. In thermal equilibrium, a composition of about 93% *ttt* and about 7% *ttc* is observed. Neither of the two other photoisomers is observed by ^1H NMR, but might be populated in fractions, below the limit of detection of NMR.

During *in situ* irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm), new resonances arise while resonances of the highly populated species decay until a PSS with another highly populated species, identified as the *ccc* isomer, is reached (Fig. 2b). ^1H chemical shifts of the NH and H_{11} protons of the four photoisomers can be extracted quite easily, as the chemical shift differences are sufficiently large to give rise to well-separated signals corresponding to the different isomers. However, the resonances of the azobenzene moieties of the different photoisomers are severely overlapped (Fig. 2c), so the assignments for the mixed isomers are more demanding. For the assignment of the ^1H signals, a combination of relative signal integrals, coupling constants (where possible, see the ESI†) and appearance of the signals in relation with the irradiation time was used. Additionally, a ^1H – ^1H -EASY (Efficient Adiabatic SYmmetrized) ROESY³⁴ NMR spectrum was acquired to confirm the assignment (see the ESI† Fig. S6).

The ^{13}C and ^{15}N chemical shifts were obtained from HSQC and HMBC experiments. Due to small chemical shift differences between the isomers, two-dimensional experiments with high spectral resolution in both dimensions are required. ASAP (Acceleration by Sharing Adjacent Polarization) HSQC experiments yield high spectral resolution in the carbon dimension in a comparably low acquisition time.³⁵ By using this experiment, chemical shifts of the C_{11} carbons can be obtained for all four photoisomers (Fig. 3). A real-time BIRD decoupled pure shift HSQC³⁶ for broadband

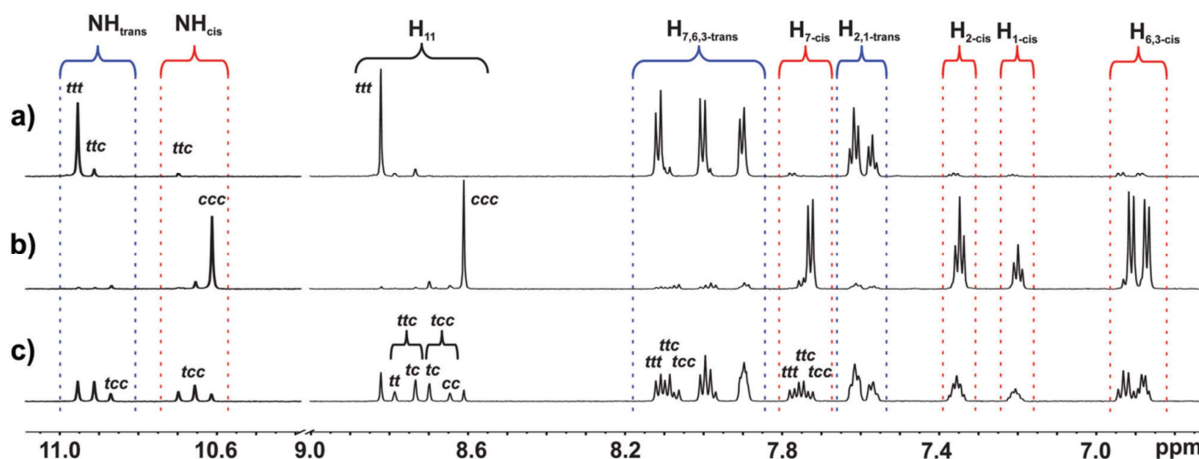


Fig. 2 ^1H -NMR (600 MHz) spectra of a 2.7 mM solution of BTA **1** in $\text{DMSO}-d_6$ at 300 K. (a) In thermal equilibrium prior to irradiation with the *ttt* isomer as the major component. (b) After approximately 3.5 h of continuous *in situ* irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm) the *ccc* isomer is the major component. (c) Several days after turning off the UV light source a mixture of all four isomers is obtained. Note that the labels in the brackets on top of the figure indicate the position of a proton and whether a proton is located in a *trans* or a *cis* moiety. Labels in the spectra assign certain photoisomers. In the case of H_{11} the additional labels at the bottom indicate the configuration of the two adjacent azobenzene moieties.

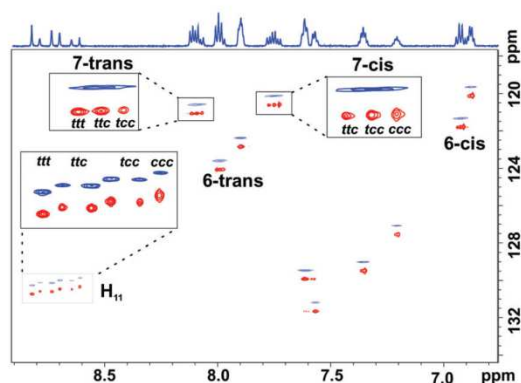


Fig. 3 ^1H - ^{13}C correlation spectra of a mixture of all four photoisomers (blue) ASAP-HSQC,³⁵ (red) pure shift BIRD decoupled HSQC³⁶ acquired at 700 MHz ^1H -frequency and 300 K in $\text{DMSO}-d_6$. With both experiments, H_{11} - C_{11} correlations can be observed as separated peaks for the different photoisomers. H_6 - C_6 and H_7 - C_7 correlations of the different photoisomers are observed as unified peaks in the ASAP-HSQC, but as separated peaks for every isomer in the homonuclear decoupled HSQC.

proton-proton homonuclear decoupling was used as a complementary approach, to reduce the signal overlap in the proton dimension (Fig. 3). This experiment further resolved the ^1H - ^{13}C correlations of positions 6 and 7 for the *trans* and *cis* configured sidechains, allowing ^{13}C chemical shifts to be extracted for the different isomers at these positions. From an additional HMBC experiment (ESI,[†] Fig. S9) ^{13}C chemical shifts of the carboxy groups and from a ^1H - ^{15}N -HSQC experiment (ESI,[†] Fig. S10) ^{15}N shifts of the amides can be obtained for all isomers (see the ESI,[†] Fig. S11). In general, decreasing ^1H and ^{13}C chemical shifts are observed with the increasing number of *cis* moieties within the molecule (see the ESI,[†] Fig. S11), with the exception of carbons adjacent to the azo bonds. Thus, the configuration of one azobenzene moiety has a measurable influence on both the other azobenzenes.

Having obtained an assignment of all resonances for all four photoisomers, an analysis of the composition prior to, during and after irradiation with UV light becomes possible.

By monitoring the NH or H_{11} resonances, the molar fractions of all four isomers and their evolution during irradiation (Fig. 4) can be extracted from a series of ^1H spectra. While for the *ttt* isomer an exponential decay to about 0% is observed; the fraction of the *ttc* isomer increases slightly before it decays to a value of about 1%. The molar fraction of the *tcc* isomer shows an exponential growth until a maximum of about 16% is reached, followed by a decay to a constant value of about 15%. For the *ccc* isomer an exponential growth to about 83% is observed. Further irradiation does not alter the molar fractions of the different isomers anymore.

Compared to excitation or light induced relaxation (see the ESI,[†] S8), thermal relaxation occurs on a much longer timescale (Fig. 5). The molar fraction of the *ccc* isomer decays exponentially with a half life of about 11 h. Molar fractions of the *ttc* and *tcc* isomers both pass through maxima of 45% in molar fractions (at 16 h for the *tcc* and at 52 h for the *ttc* isomer) before they decay to the thermal equilibrium values. In contrast to the light

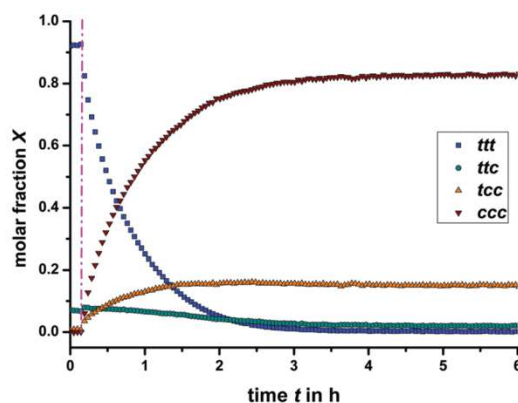


Fig. 4 Molar fractions of all four photoisomers during continuous irradiation with UV light ($\lambda = 365$ nm), extracted from the integrals of the resonances H_{11} in $\text{DMSO}-d_6$ at 600 MHz. The start of irradiation is marked with a dashed red line.

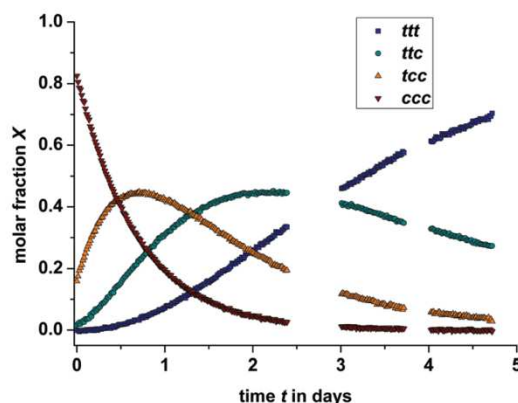
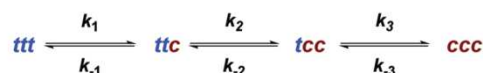


Fig. 5 Molar fractions of all four photoisomers during thermal relaxation in $\text{DMSO}-d_6$ at 300 K obtained from resonances H_{11} .

dependent excitation, the anticipated rate laws for thermal fading are independent of the previously applied light flux.

Therefore, we describe thermal fading *via* three consecutive equilibrium reactions obeying first-order rate laws (Scheme 1 and Table 1). The resulting linear differential equations were represented as a matrix and solved numerically (see the ESI,[†] S6). For an analytical solution of this matrix, an eigenvalue approach could be chosen alternatively.³⁷ The observed k_{-x} values indicate that the thermal relaxation of the three azobenzene moieties behaves as if they were independent of each other. The proportion of the observed rate constants (3:2:1) reflects the increase in probability of relaxation from *cis* to *trans* azobenzene with an increasing number of *cis* moieties in the corresponding photoisomer.



Scheme 1 Anticipated equilibrium reactions between the four photoisomers used for the description of thermal relaxation from a PSS to thermal equilibrium.

Table 1 Rate constants k_{-x} obtained for the thermal fading from a non-equilibrium state to thermal equilibrium according to Scheme 1. Direct comparison of rate constants extracted from different sets of signals is used to obtain rough estimates for the minimum uncertainty of the rate constants that needs to be assumed ($\Delta k_{-x} \approx \pm 0.03 \text{ day}^{-1}$)

Reaction step	$k [\text{day}^{-1}]$ (from H_{11} int.)	$k [\text{day}^{-1}]$ (from NH int.)
k_{-1}	0.509	0.478
k_{-2}	0.978	0.970
k_{-3}	1.486	1.465

Table 2 Molar fractions X of the four photoisomers in thermal equilibrium extracted from integrals of H_{11} in a ^1H -NMR spectrum at 300 K in $\text{DMSO}-d_6$ and estimated from the reaction rate constants of the thermal fading reaction. See also the ESI, Table S6

Photoisomer	X from integral [%]	X calculated from k [%]
<i>ttt</i>	~ 93	93.43
<i>ttc</i>	~ 7	6.40
<i>tcc</i>	—	0.17
<i>ccc</i>	—	0.00001

This illustrates that no cooperative effect can be observed for this system. As shown in the ESI,[†] S7, the reaction rates k for thermal fading can be used to calculate thermal equilibrium concentrations of all involved isomers (as listed in Table 2). The calculated and measured values for the *ttt* and *ttc* isomers are in excellent agreement, supporting the assumption that thermal equilibrium concentration of both isomers with concentrations below the limit of detection of NMR can be estimated from the ratios of k values obtained.

In this communication, we illustrate that *in situ* irradiation combined with NMR is a flexible tool for examining photochromic systems with more than two photoisomers. Photoisomers of the BTA **1** (Fig. 1) with quite similar absorption wavelengths can be discriminated, according to their different chemical shifts. These shifts were obtained using ^1H -NMR, and for a more complete assignment, from state-of-the-art 2D NMR homo- and heteronuclear (ASAP-HSQC³⁵ and real time BIRD decoupled HSQC³⁶) correlation experiments. Analysis of the ^1H , ^{13}C and ^{15}N chemical shifts of all four photoisomers revealed that the configuration of one azobenzene moiety influences the chemical shifts of both the other azobenzenes. Chemical shift differences are rather small in the case of BTA **1**, stimulating the use of modern NMR techniques in particular for studying intermediates in multistep photoisomerisations. Through chemical shift resolution of different photoisomers, NMR can be used to obtain a deeper insight into the composition of such systems within PSSs, during excitation and during thermal fading. By monitoring different resonances, we showed that thermal fading of BTA **1** could be described by three consecutive first-order reactions. Here, the influence of the configuration of the three azobenzenes on each other seems to be quite small, so that thermal relaxation can be described as if the three azobenzenes were independent.

This work was financially supported by the “Adolf Messer Stiftung” and by the European Research Council (ERC starting grant no. 257041).

Notes and references

- H. Bouas-Laurent and H. Dürr, *Pure Appl. Chem.*, 2001, **73**, 639–665.
- S. Hartley, *Nature*, 1937, **140**, 281.
- E. Merino, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 3835–3853.
- H. M. D. Bandara and S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1809–1825.
- M. Irie, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1683–1684.
- Photochromism: Molecules and Systems*, ed. H. Dürr and H. Bouas-Laurent, Elsevier, New York, 2003.
- Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*, ed. J. C. Crano and R. J. Guglielmetti, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999.
- G. Ragazzon, M. Baroncini, S. Silvi, M. Venturi and A. Credi, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 70–75.
- G. Haberhauer, C. Burkhardt, S. Woitschetzki and C. Wölper, *J. Org. Chem.*, 2015, **80**, 1887–1895.
- S. Hecht, *Small*, 2005, **1**, 26–29.
- B. Horstmann, M. Korbus, T. Friedmann, C. Wolff, C. M. Thiele and F.-J. Meyer-Almes, *Bioorg. Chem.*, 2014, **57**, 155–161.
- J. Lee, S. Oh, J. Pyo, J.-M. Kim and J. H. Je, *Nanoscale*, 2015, **7**, 6457–6461.
- S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume and J.-M. Kim, *Langmuir*, 2013, **29**, 5869–5877.
- Y. R. Malpani, S. Oh, S. Lee, Y.-S. Jung and J.-M. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2014, **35**, 2563–2566.
- Y. Zhou, M. Xu, J. Wu, T. Yi, J. Han, S. Xiao, F. Li and C. Huang, *J. Phys. Org. Chem.*, 2008, **21**, 338–343.
- H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark and M. Biesalski, *Langmuir*, 2013, **29**, 4525–4534.
- K. Yamaguchi, S. Kume, K. Namiki, M. Murata, N. Tamai and H. Nishihara, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 9056–9067.
- K. Higashiguchi, K. Matsuda, N. Tanifuji and M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 8922–8923.
- F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White and D. J. Williams, *J. Org. Chem.*, 2003, **68**, 4158–4169.
- M. I. Zakharova, C. Coudret, V. Pimienta, J. C. Micheau, S. Delbaere, G. Vermeersch, A. V. Metelitsa, N. Voloshin and V. I. Minkin, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, **9**, 199–207.
- E. B. Gaeva, V. Pimienta, S. Delbaere, A. V. Metelitsa, N. A. Voloshin, V. I. Minkin, G. Vermeersch and J. C. Micheau, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2007, **191**, 114–121.
- C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle and R. M. Gschwind, *J. Magn. Reson.*, 2013, **232**, 39–44.
- I. Kuprov and P. J. Hore, *J. Magn. Reson.*, 2004, **171**, 171–175.
- J. Stehle, F. Scholz, F. Löhr, S. Reckel, C. Roos, M. Blum, M. Braun, C. Glaubitz, V. Dötsch, J. Wachtveitl and H. Schwalbe, *J. Biomol. NMR*, 2012, **54**, 401–413.
- J. Kohl-Landgraf, F. Buhr, D. Lefrançois, J.-M. Mewes, H. Schwalbe, A. Dreuw and J. Wachtveitl, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 3430–3438.
- J. L. Clark and S. B. Duckett, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 1162–1171.
- K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer and A. C. Jones, *J. Photochem. Photobiol., A*, 2003, **154**, 179–188.
- C. Wolff, J. Kind, H. Schenderlein, H. Bartling, C. Feldmeier, R. M. Gschwind, M. Biesalski and C. M. Thiele, *Magn. Reson. Chem.*, 2016, **54**, 485–491.
- F. Krohm, J. Kind, R. Savka, J. Alcaraz, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele and A. Andrieu-Brunsen, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 4067–4076.
- P. P. Birnbaum, J. H. Linford and D. W. G. Style, *Trans. Faraday Soc.*, 1953, **49**, 735–744.
- D. J. W. Bullock, C. W. N. Cumper and A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1965, 5316–5323.
- G. Tiberio, L. Muccioli, R. Berardi and C. Zannoni, *ChemPhysChem*, 2010, **11**, 1018–1028.
- N. A. Wazzan, P. R. Richardson and A. C. Jones, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2010, **9**, 968–974.
- C. M. Thiele, K. Petzold and J. Schleucher, *Chem. – Eur. J.*, 2009, **15**, 585–588.
- D. Schulze-Sünninghausen, J. Becker and B. Luy, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 1242–1245.
- L. Paudel, R. W. Adams, P. Király, J. A. Aguilar, M. Foroozandeh, M. J. Cliff, M. Nilsson, P. Sándor, J. P. Waltho and G. A. Morris, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2013, **52**, 11616–11619.
- Photokinetics: Theoretical Fundamentals and Applications*, ed. H. Mauser and G. Gauglitz, Elsevier Science, Amsterdam, 1998.

C.3 BTA in Lösungsmittelmischungen

In Anlehnung an die Veröffentlichung von Lee *et al.* ^[264] wurde das BTA auch in Mischungen aus Wasser und DMSO untersucht. Hierbei bildet sich in 50:50 Mischungen eine Suspension, was hier als Zeichen der von Lee *et al.* beschriebenen Aggregation interpretiert wird. Im ¹H-NMR-Spektrum sind nur die Restprotonen-Signale der beiden Lösemittel detektierbar (Abbildung 4-25 rechts). Dies unterstützt die Vermutung, dass die BTAs in großen Aggregaten vorliegen, die ggf. als Feststoff ausgefallen sind. Die Bestrahlung mit UV-Licht sollte die Aggregation vermindern. Vollständig solvatisierte Moleküle oder kleine Aggregate sollten in Lösung gehen und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie messbar sein. Nach Belichtung für 12 Stunden konnte jedoch keine Veränderung in den Spektren beobachtet werden. Es wird vermutet, dass die Deaggregation sehr langsam stattfindet, da immer nur die äußeren Schichten des Präzipitats belichtet werden.

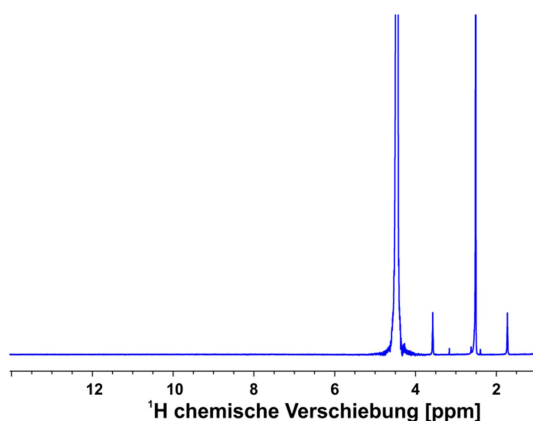


Abbildung 4-25: ¹H-NMR-Spektrum (600 MHz Protonen Resonanzfrequenz) einer Suspension des Azobenzol-1,3,5-Benzoltricarboxyamides in 200 μ L D₂O und 200 μ L DMSO-*d*₆ bei 300 K. Im Spektrum sind nur Restprotonen Signale der Lösemittel D₂O bei 4,45 ppm und DMSO-*d*₆ bei 2,51 ppm sowie Verunreinigungen von THF (m bei 3,58 und 1,73 ppm) aus der Synthese zu erkennen. Das Spektrum wurde mit 16 Scans und einem Relaxationsdelay von 15 s aufgenommen.

Bei kleineren Wasseranteilen liegt eine klare Lösung vor und im ¹H-NMR-Spektrum sind alle Signale der BTAs detektierbar (Abbildung 4-26). Die breite Linienform der Signale, könnte auf kleine Aggregate hinweisen. Bei weiter reduziertem Wassergehalt, werden die Linienformen schmäler, sodass hier von vollständig solvatisierten Molekülen oder sehr kleinen Aggregaten ausgegangen werden kann (Abbildung 4-26 b). Die ¹H-NMR-Spektren beider Proben zeigen bereits vor der Belichtung mit UV-Licht zusätzliche Signalsätze mit deutlich niedrigerer Intensität. Dies weist auf die Präsenz von BTAs hin, deren Seitenketten in der *cis*-Konfiguration vorliegen. Im Vergleich zu der in der, im vorherigen Kapitel abgedruckten, Veröffentlichung angegebenen Verteilung der Isomere im thermischen Gleichgewicht, ist diese Verteilung in Anwesenheit von Wasser zu größeren Anteilen von Isomeren mit *cis*-Seitenketten verschoben. Analog zum Vorgehen für wasserfreie BTA-Lösungen wird die Probe mit UV-Licht (365 nm) belichtet. In den erhaltenen ¹H-NMR-Spektren kann die Abnahme der Signale der BTAs mit *trans*-konfigurierten Seitenketten und die Zunahme der markierten Signale, welche den BTAs mit *cis*-konfigurierten Seitenketten zugeordnet werden, beobachtet werden (Abbildung 4-27). Vergleichbar zu den in der Veröffentlichung gezeigten Daten, findet auch in Anwesenheit von Wasser die photochemische *trans-cis* Isomerisierung in einer

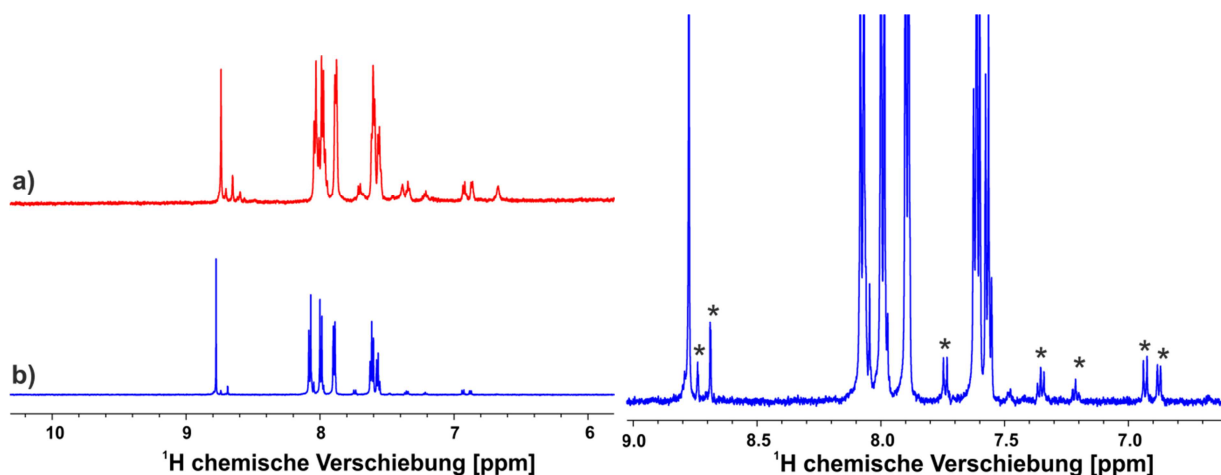


Abbildung 4-26: (links) a) ^1H -NMR-Spektrum (600 MHz Protonen Resonanzfrequenz) einer Suspension des Azobenz-1,3,5-Benzentricarboxamides in 100 μL D_2O und 450 μL $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 K. b) ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung des Azobenz-1,3,5-Benzentricarboxamides in 50 μL D_2O und 500 μL $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 K. (rechts) Vergrößerung des in links unten gezeigten ^1H -NMR-Spektrums einer Lösung des Azobenz-1,3,5-Benzentricarboxamides in 50 μL D_2O und 500 μL $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 K. Bereits ohne Belichtung mit UV-Licht, können Signale einer zweiten Spezies beobachtet werden (markiert mit Stern).

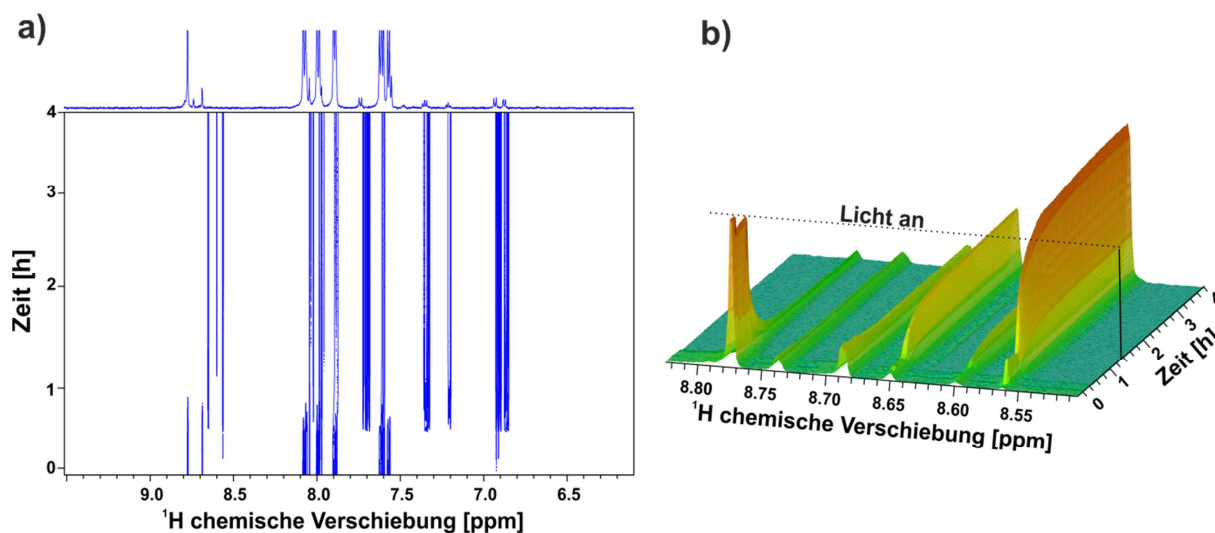


Abbildung 4-27: Serie von ^1H -NMR-Spektren der Azobenz-1,3,5-Benzentricarboxamides Probe in 50 μL D_2O und 500 μL $\text{DMSO}-d_6$ bei 300 K und Belichtung mit UV-Licht (365 nm) als a) 2D Plot und b) als 3D Darstellung.

Folgereaktion statt, wie dies zu erwarten ist. Im photostationären Zustand finden sich allerdings nur jeweils ca. 40 % des *ccc*-Isomers und des *tcc*-Isomers sowie 20 % des *ttc*-Isomers, während in wasserfreiem DMSO ca. 83 % des *ccc*-Isomers, 15 % *tcc*-Isomers und nur 1 % des *ttc*-Isomers beobachtet werden.

C.4 Fazit

Eine weiterführende Untersuchung dieses BTAs wurde bislang nicht durchgeführt, da in keinem organischen Lösemittel eine flüssigkristalline Phase erzeugt werden konnte. Nichtsdestotrotz lieferte die Untersuchung des BTAs wichtige Erkenntnisse zu Systemen mit mehreren Konfigurationsisomeren, welche in ihren optischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, sodass eine Untersuchung mit UV/Vis Spektroskopie schwierig ist. Dies zeigt die Möglichkeit des komplementären Einsatzes von *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten und UV/Vis-Spektroskopie auf.

D.1 Motivation

5-Phenylazopyrimidine sind Derivate des Azobenzols, bei denen ein Phenylring durch ein Pyrimidin ersetzt ist und gehören somit zu den Azoheteroaromaten^[268]. Diese Verbindungsklassen zeigen analog zu Azobenzolen photochrome Eigenschaften, wobei auch in den Azopyrimidinen das *trans* Isomer im thermischen Gleichgewicht bevorzugt wird. Bislang sind solche Verbindungen wenig untersucht, lassen aber durch die Anwesenheit des Pyrimidinrings eine zu Azobenzolen unterschiedliche Lewisbasizität und/oder Biokompatibilität^[269] erwarten. Weiterhin wird erhofft, dass sich NIR-photochrome^[270] Azoheteroaromaten finden lassen, sodass diese im biologischen Fenster^[271-274] schaltbar sind.

Am Institute of Organic Chemistry and Biochemistry (IOCB) in Prag werden daher 5-Phenylazopyrimidine mit intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen untersucht (Abbildung 4-28). Durch die Substitution an der 4 und 6 Position mit zwei unterschiedlichen Wasserstoff-Donoren (Amin und Methylamin) sind zwei Rotamere des *trans*-Isomers möglich und auch spektroskopisch unterscheidbar. Die Anteile der beiden Rotamere wurden von Bártova *et al.* mittels einer Temperatur-Serie von ¹H-NMR-Spektren untersucht.^[275] Die Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen führt u. A. in ¹⁵N markierten Azopyrimidinen zu einer homonuklearen ²J-Kopplung zwischen den Stickstoffen des Amins bzw. Methylamins mit dem phenyl-substituierten Stickstoff der Azobindung.

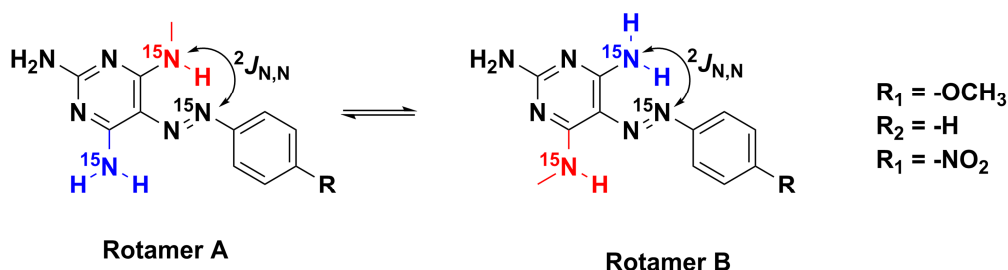


Abbildung 4-28: Struktur der am IOCB synthetisierten 5-Phenylazopyrimidine, die intramolekulare Wasserstoffbrücken bilden.^[275]

In einer weiterführenden Arbeit wurden die photochromen Eigenschaften von 5-Phenylazopyrimidin ohne sowie mit ein oder zwei Wasserstoffbrücken-Donoren von Procházková *et al.* untersucht.^[276] Dazu wurden neben UV/Vis-Experimente auch *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente durchgeführt. Für die 5-Phenyl-Azopyrimidine ohne und mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindung wird bei Belichtung im UV-Bereich eine *trans-cis* Isomerisierung beobachtet (Abbildung 4-29). Für die Azopyrimidine mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken wird nur für die 4'-Methoxy-substituierte Verbindung auch eine *trans-cis* Isomerisierung (bei Belichtung mit 405 nm) beobachtet. Alle anderen Verbindungen zeigen bei Belichtung im UV-Bereich eine Erhöhung des Rotameren-Anteils des Rotamers B. Nach Beendigung der Belichtung verschieben sich die Rotameren-Anteile zurück ins thermische Gleichgewicht.

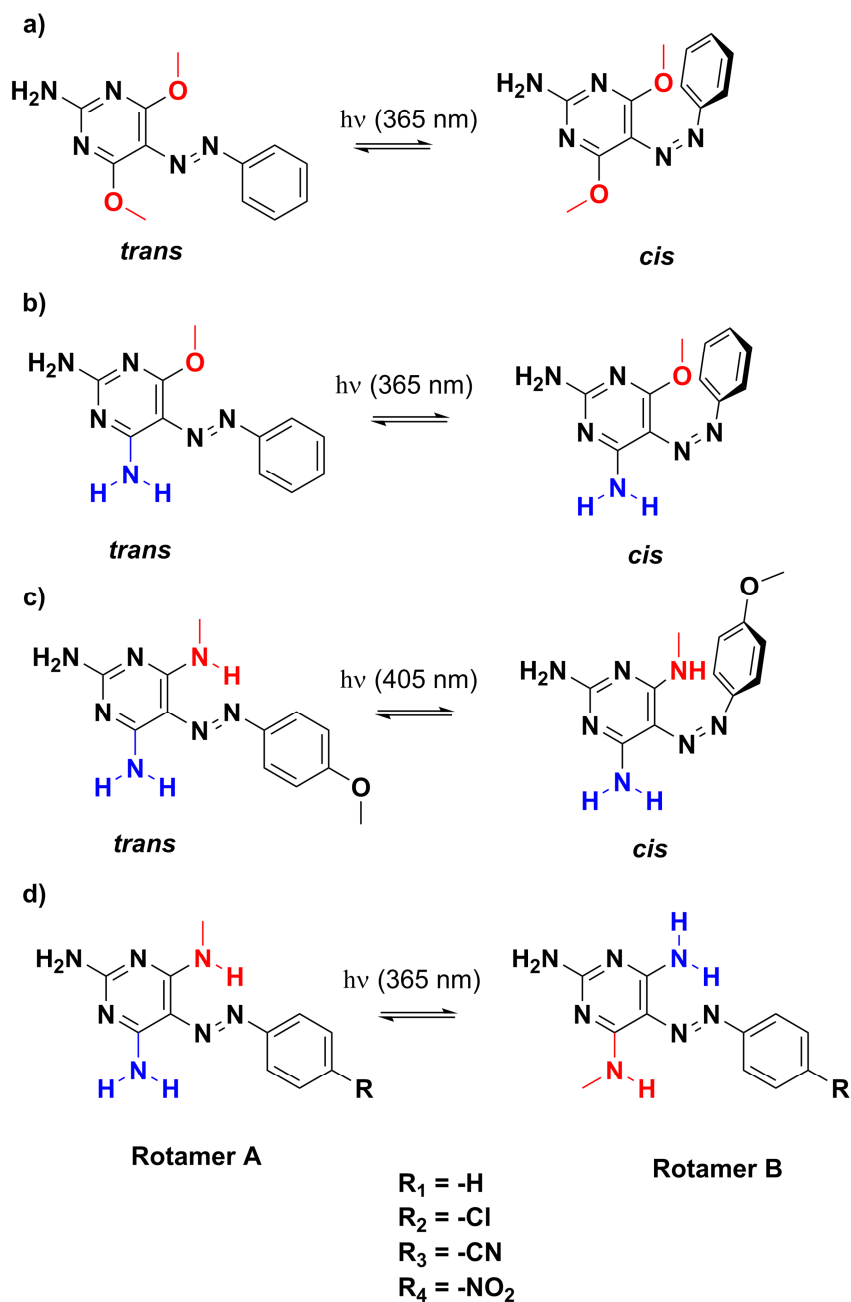
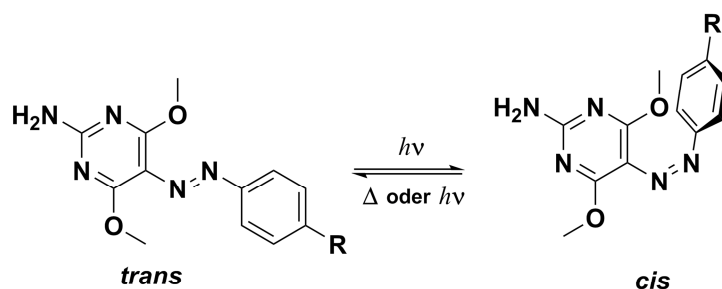


Abbildung 4-29: Photochrome Reaktionen der verschiedenen untersuchten 5-Phenylazopyrimidine. Für die Verbindungen a) ohne, b) mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke sowie c) für das 4'-Methoxy-Derivat wird *trans-cis* Isomerie bei Belichtung beobachtet. Für die anderen 5-Phenylazopyrimidine mit zwei intramolekularen Wasserstoffbrücken wird bei Belichtung im UV-Bereich eine Verschiebung des Rotamerengleichgewichts hin zum Rotamer B beobachtet.

D.2 Modellierung der photochemischen *trans-cis* und thermischen *cis-trans* Isomerisierung sechs verschiedener 5-Phenyl-Azopyrimidine

In einer Kooperation des IOCB Prag (Gruppe Janeba, Gruppe Dračinsky), der Comenius Universität Bratislava (Gruppe Cigaň) und der TU Darmstadt (Gruppe Thiele) wurde die Abhängigkeit der photochromen Eigenschaften von 5-Phenyl-Azopyrimidinen von der Substitution an der 4'-Position des Phenylrings untersucht (Schema 4-3).



Schema 4-3: Untersuchte photochrome Reaktion von 5-Phenyl-Azopyrimidinen mit elektronenschiebenden und elektronenziehenden Substituenten in 4'-Position. Die Belichtung erfolgt für die *trans-cis*-Isomerisierung im UV- und Blau-Bereich (365 nm bis 405 nm) und für die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung im sichtbaren Wellenlängenbereich (465 nm)

Dazu wurden von Frau Lucie Čechova im Rahmen ihrer Doktorarbeit am IOCB Prag sechs verschiedene 5-Phenyl-Azopyrimidine mit elektronen-schiebenden und elektronen-ziehenden Substituenten in der 4'-Position synthetisiert. Die Untersuchung dieser sechs Verbindungen mit optischer Spektroskopie in verschiedenen Lösemitteln erfolgte durch Herr Juraj Filo im Rahmen seiner Doktorarbeit in der Gruppe Cigaň. Aus den Messungen können die Absorptionswellenlängen der π - π^* und n - π^* Übergänge sowie die Absorptionskoeffizienten ε der *trans*- und *cis*-Isomere als auch Photonen-Quanten-Ausbeuten der *trans-cis*-Isomerisierung erhalten werden. Für die Verbindungen mit elektronenschiebenden Substituenten wird eine Rot-Verschiebung der π - π^* Übergänge des *trans*-Isomers beobachtet. Die n - π^* Übergänge der *trans*-Isomere sind von der Substitution weitgehend unabhängig. Ebenfalls wurde die photochemische *cis-trans*-Isomerisierung der Verbindungen bei Belichtung im sichtbaren Wellenlängenbereich untersucht.

Weiterhin wurden die sechs Verbindungen von Frau Eliška Procházková während Ihres Postdoktoranden-Aufenthalts im AK Thiele mit Hilfe des in Projekt A beschriebenen Aufbaus sowie mit einem vergleichbaren (kommerziellen) Aufbau am IOCB Prag mittels *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten untersucht. Dabei konnten zur UV/Vis-Absorptionsspektroskopie komplementäre Daten zur Isomeren-Verteilung in photostationären Zuständen erhalten werden. Der Anteil des *cis*-Isomers nimmt bei gleicher Temperatur und Belichtungsintensität mit zunehmend elektronenziehenden Substituenten in der 4'-Position ab. Für das Nitro-Derivat ist eine *trans-cis*-Isomerisierung bei Belichtung nur bei tiefen Temperaturen zu beobachten. Aus den ^1H -NMR-Messung konnten auch die Reaktionsraten der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung bestimmt werden. Die Halbwertszeiten der thermischen Relaxation der sechs Verbindungen bei Raumtemperatur variieren je nach elektronischer Situation am Phenylring zwischen mehr als 10 Tagen und nur wenigen Minuten. Die Reaktionsraten wurden auch zur Berechnung der freien Enthalpie ΔG der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung verwendet. Diese experimentellen Werte konnten dann mit Ergebnissen aus DFT-Rechnungen (Martin Dračinsky) verglichen werden, sodass der Mechanismus der thermischen *cis-trans*-Isomerisierung untersucht werden konnte.

Die Konzentrations-Zeit-Profile, die von Frau Eliška Procházková aus *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten erhalten werden konnte und die photochemischen Parameter, die in der Gruppe Cigaň aus Absorptions-Experimenten erhalten wurden, können zur kinetischen Analyse der photochemischen *trans-cis*-Isomerisierung der 5-Phenyl-Azopyrimidine herangezogen werden. In diesem

Rahmen verwendete ich die experimentellen Daten aus NMR- (Konzentrations-Zeit-Profil) und UV/Vis-Experimenten (Absorptionskoeffizienten und Photonen-Quanten-Ausbeuten), um mit Hilfe eines, an das Röhrenmodell (siehe Abschnitt 2.4.2) angepassten, kinetischen Modells die photochemische *trans-cis* Isomerisierung mathematisch zu beschreiben. Dabei werden sowohl die thermische auch die photochemische *trans-cis* und *cis-trans*-Isomerisierung berücksichtigt. Die Verwendung eines Modell, bei dem die Änderung der Absorption durch Änderung der Isomeren-Verteilung während der Belichtung berücksichtigt wird, reproduziert den Konzentrations-Zeit-Verlauf besser als ein Modell, bei dem angenommen wird, dass die Gesamtaborption während der Reaktion konstant bleibt. Da die Lichtintensität, mit der die *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente durchgeführt wurden, nicht ausreichend gut bestimmt werden konnte, wurde für die Modellierung die Intensität, neben dem Absorptionskoeffizienten, ebenfalls als variabel angenommen. Die aus dieser Anpassung erhaltenen Absorptionskoeffizienten liegen in der gleichen Größenordnung mit den aus UV/Vis-Messungen erhaltenen.

Die Verwendung des Modells zeigt, dass *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente prinzipiell auch zur Bestimmung von photochemischen Parametern wie Photonen-Quanten-Ausbeuten (wenn Absorptionskoeffizienten bekannt sind) geeignet sind, falls a) die Lichtintensität im NMR-Röhrchen bekannt ist und b) ein entsprechendes Modell zur Beschreibung des NMR-Röhrchens als Photoreaktor verwendet wird.

Die Ergebnisse dieses Abschnitt sind veröffentlicht bei *The Journal of Organic Chemistry* (ACS): Lucie Čechova, Jonas Kind, Martin Dračinsky, Juraj Filo, Zlatko Janeba, Christina M. Thiele, Marek Cigaň, Eliška Procházková, „Photoswitching behavior of 5-phenylazopyrimidines: *in situ* irradiation NMR and optical spectroscopy combined with theoretical methods”, *J. Org. Chem.* **2018**, 83, 5986-5998.

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht abgedruckt und wird im elektronischen Material zu Verfügung gestellt.

Photoswitching Behavior of 5-Phenylazopyrimidines: In Situ Irradiation NMR and Optical Spectroscopy Combined with Theoretical Methods

Lucie Čechová,[†] Jonas Kind,[‡] Martin Dračinský,[†] Juraj Filo,[§] Zlatko Janeba,[†] Christina M. Thiele,[‡] Marek Cigán,^{*,§} and Eliška Procházková^{*,†}

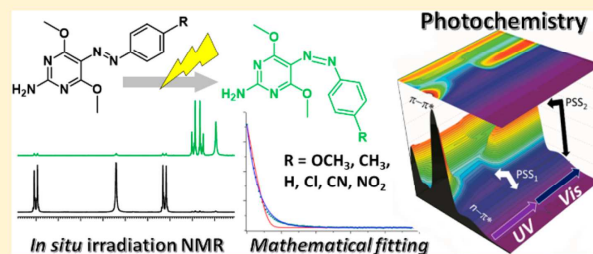
[†]Institute of Organic Chemistry and Biochemistry, Czech Academy of Sciences, Flemingovo nám. 2, Prague 16610, Czech Republic

[‡]Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 16, Darmstadt 64287, Germany

[§]Institute of Chemistry, Comenius University, Ilkovičova 6, Bratislava 84215, Slovakia

S Supporting Information

ABSTRACT: The photoswitching behavior of 5-phenylazopyrimidines was investigated by optical methods and NMR spectroscopy with in situ irradiation sustained by mathematical modeling and DFT calculations. Irradiation of various compounds with electron-donating groups on the pyrimidine ring and substituents with electron-withdrawing as well as electron-donating substituent in the *para*-position of the phenyl ring were examined. All compounds could be successfully converted to the *cis* isomer; this isomerization and the subsequent thermal fading were studied. Switching cycles can be repeated without signs of photodegradation for most of the compounds, which makes them adept to molecular photoswitches. Interestingly, the chloro and cyano derivatives can be switched without UV light, which makes them vis($\pi \rightarrow \pi^*$)-vis($n \rightarrow \pi^*$) photoswitches. Surprisingly equal *trans*-to-*cis* photoisomerization quantum yields for $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ excitation indicate the blocking of the inversion pathway following $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation. In contrast to that, DFT computations suggest the inversion mechanism for the reverse thermal *cis*-to-*trans* isomerization of 5-phenylazopyrimidines.



INTRODUCTION

Although azobenzene-based compounds are considered to be well-explored photoswitches, replacement of a phenyl ring by a heterocycle affects their photoswitching behavior significantly. In general, azobenzenes have high extinction coefficients and quantum yields, allowing photoswitching with low-intensity light, and are stable to repeated switching. However, most azobenzene-based photoswitches use UV light for photoisomerization. Repeated switching between the elongated (*trans*) and the more compact (*cis*) form requires cycling between irradiation in the $S_1(n \rightarrow \pi^*)$ and $S_2(\pi \rightarrow \pi^*)$ bands; the latter is located in the less easily accessible UV region around 330 nm.¹ This can limit their application in medicinal applications and material science because UV light can damage cells and tissues and also leads to photodegradation of many macromolecular systems.² The use of two-photon absorbing chromophores and NIR lasers can significantly reduce the photodegradation as compared to the UV wavelengths used in single-photon processes.³ However, high laser intensities are required. Moreover, most commercially available laser-source wavelengths fall within the visible light spectrum.⁴ Therefore, the development of new and easily synthesized vis (eventually NIR) photochromic dyes still challenges current photo-

chemistry.⁵ Heterocyclic azobenzene compounds can be one solution to this challenge.

Heterocyclic azocompounds can isomerize into *cis* isomer upon UV/vis irradiation similar to azobenzenes. However, incorporation of a heterocyclic ring can bring many advantages, for example, higher chemical and thermal robustness or conformational stability, and compounds can act as base/acid or have chelating properties.⁶ Because of this interesting behavior, heterocyclic azocompounds are excellent candidates as building blocks of smart materials or photo triggered tools in organic synthesis and drug design.^{1d,7} As an example, hydroxyazopyridinium salts as positively charged compounds or electron-rich systems (based on thiophene or pyrrole) can act as good photochromic switches.⁸ Nitrogen-containing heterocyclic azocompounds such as pyrazole or imidazole have been reported as quantitative photoswitches with high thermal stability.⁹ Although extending the π -system of azobenzenes and arylpyrrazoles may also lead to all-visible-light switches, the effective red-shifting is generally accompanied by a substantial decrease in half-life $\tau_{1/2}$ (from several days to several hours or less). Hence, also the practically

Received: March 2, 2018

Published: April 27, 2018

attainable *cis* isomer content in the photostationary state (PSS) decreases significantly.^{16,9a} Only recently were arylazobenzene photoswitches with a significant bathochromic shift of the $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption maximum to almost 370 nm and long thermal half-lives of up to several days at room temperature published by Otten et al.¹⁰ Unfortunately, there are still only a few investigations concerned with the photochemical properties of pyrimidine-based azo compounds (azopyrimidines).¹¹

Using pyrimidine as one arm of an azo compound, new prominent properties, such as biocompatibility, higher solubility, ability to form strong intramolecular hydrogen bonds (IMHBs),¹² or tunable optical properties (absorption maxima or quantum yields), can be obtained.⁶ Because of the extended number of protonation sites enabling, for example, tautomer formation or intermolecular hydrogen bonding, azopyrimidines are able to form complexes and chelates. For example, complexes with cobalt, nickel, and copper exhibited antibacterial activities.¹³ Azopyrimidines have also been suggested to work as prodrugs of compounds with antioxidative activity.¹⁴ The pyrimidine ring is essential for many biologically active compounds; thus also azopyrimidines with their possible photoinduced property changes have great potential in medicinal chemistry.^{13a,15}

Herein, we synthesized a series of 2-amino-4,6-dimethoxy-5-phenylazopyrimidines differing in the substitution at the 4' position of the phenyl moiety (Figure 1). We studied their

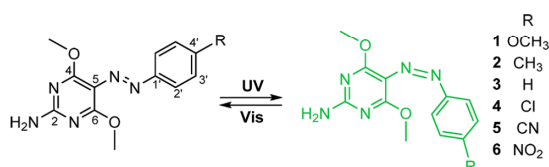


Figure 1. Structure and numbering of the compounds studied. Upon UV irradiation, the *cis* isomer is formed. The stability of the *cis* isomer depends significantly on the electronic properties of the *para* substituent R.

photoswitching behavior and the photoexcitation in detail by UV/vis spectroscopy and in situ irradiation NMR spectroscopy. Time concentration profiles from NMR experiments were examined with kinetic models (mathematical fitting), and the mechanism of both the photochemical *trans*–*cis* as well as the thermal *cis*–*trans* isomerization were investigated.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. Treatment of the 4,6-dichloropyrimidine compounds 7, 8, and 9 with sodium methoxide solution gave the desired 5-phenylazopyrimidines 1, 2, and 3, substituted in C4' position with strongly (R = OCH₃) or weakly (R = CH₃ and H) electron-donating groups (Scheme 1). Precursors 7 and 9 were prepared as described previously.¹² The azocoupling of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine (10) with 4-methylbenzenediazonium chloride (11) gave the azoderivative 12, which was selectively chlorinated using the Vilsmeier–Haack–Arnold reagent¹⁶ in chloroform to provide 4,6-dichloropyrimidine 8.

When the azocoupling is performed with benzenediazonium chlorides bearing electron-withdrawing substituent, derivatives 14–16 (R = Cl, CN, and NO₂, respectively), 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine (13) can be directly used as a starting compound to obtain the desired 5-phenylazopyrimidines 4–6.

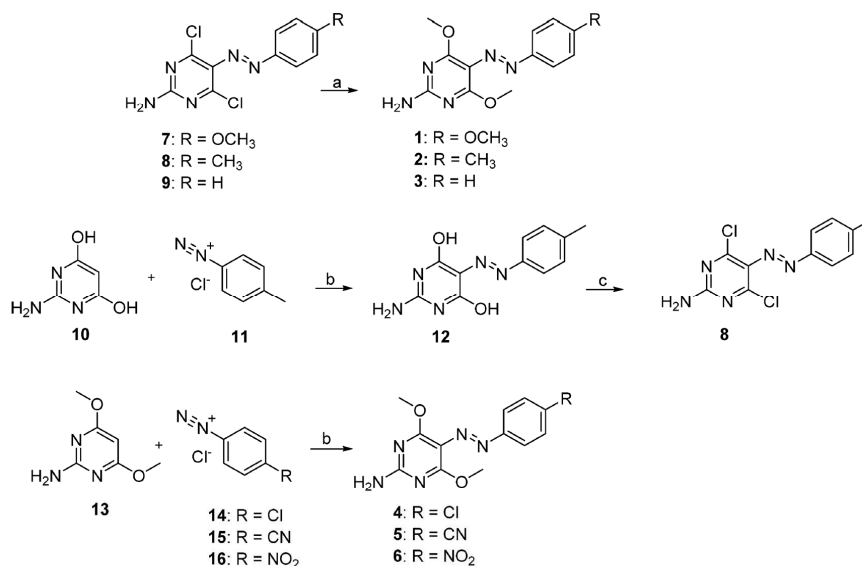
Photoswitching Behavior. Optical Methods. The *trans* isomers of phenylazopyrimidines 1–6 exhibit typical features of azobenzene light absorption: the strong UVA light absorption related to the $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition combined with the weaker absorption at longer (vis) wavelengths due to the $n \rightarrow \pi^*$ transition (Figures 2A and S1A–S12A). However, the main ($\pi \rightarrow \pi^*$) absorption maxima ($\lambda_{A-trans}$) of the *trans* isomers are significantly red-shifted (~50 nm, to near-visible ultraviolet region (360–405 nm)) as compared to the unsubstituted *trans* azobenzene with $\lambda_{A-trans} \approx 320$ nm (Table 1).¹⁷ This behavior reflects the π -electron-donating character of the 2-amino-4,6-dimethoxy substituted pyrimidine moiety, which leads to the desired shift of absorption to biologically more acceptable wavelengths (~370 nm). Moreover, the –M mesomeric effect of the (electron-withdrawing) CN and NO₂ substituents on the phenyl ring results in an additional bathochromic shift of the $\pi \rightarrow \pi^*$ absorption band, and the azopyrimidines 5 and 6 exhibit significant light absorption in the vis region due to the intense allowed $\pi \rightarrow \pi^*$ electronic transition (Table 1). Expectantly, the $n \rightarrow \pi^*$ band position remains essentially unaffected. The position of both $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ absorption maxima and the overall spectral shape are very similar to the corresponding absorption characteristics of the *para*-substituted *o*-tetrafluoroozobenzenes bearing an electron-donating *N*-acyl group and several recently studied arylazobenzene photoswitches.¹⁸

By irradiation at 370 nm, the main *trans* isomer absorption band of isomers 1–5 almost disappears, while a new, significantly weaker and blue-shifted absorption below 310 nm grows in (Figures 2A and S1A–S12A). This process is accompanied by a partial photobleaching of the initial yellowish solution color. As expected, the $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation with light of 370 nm effectively induces the *trans*-to-*cis* isomerization of compounds 1–5 and results in high (>75% *cis*) to almost complete (>95% *cis* in CH₃CN) photoconversion in both DMSO and CH₃CN (Table 1; Figures S1C–S11C). The essentially unaffected intensity of the $n \rightarrow \pi^*$ band during irradiation indicates a comparable molar absorption (extinction) coefficient of both isomers (*trans* and *cis*).

Contrary to phenylazopyrimidines 1–5, the *trans* isomer of azopyrimidine 6 with strong push–pull character due to –M effect of the NO₂ substituent exhibits only poor photoswitching capability in DMSO (1% photoconversion, Table 1; Figure S12A). Similarly, very low photoconversion to the photostationary state, comprised of only 4% of the *cis* isomer, can be achieved in CH₃CN (Table 1; Figure S12B). The low *trans*-to-*cis* photoconversion of compound 6 could result from an extremely fast thermal *cis*-to-*trans* isomerization (low $\Delta G_{cis-trans}$). Such fast recovery of the more stable *trans* conformation, due to the facilitated rotation around the N=N double bond, is characteristic for push–pull azopyridinium methyl iodide salts.^{14,19} The absence of an exponential (asymptotic) decay of the *trans* isomer ground-state depletion signal generated in a nanosecond flash photolysis experiments (5 ns–400 μ s time scale) excludes extremely fast thermal de-excitation pathway as the reason for poor photoswitching of *trans*-azopyrimidine 6 (Figure S13). Although further time scale enlargement to 1 s offers typical decay of the ground state depletion signal with half-lives of several tenths of milliseconds (Figure S14), the similar decay time scale (half-life) for all azopyrimidines, despite their significantly different half-lives of back thermal *cis*-to-*trans* isomerization (Tables 3 and 5), does not allow its direct assignment to the back thermal *cis*-to-*trans* isomerization. The ground-state depletion decay on this time

B

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Scheme 1. Synthesis of Desired 5-Phenylazopyrimidines 1–6^a

^aReagents and conditions: (a) MeONa, MeOH, reflux, 24–48 h; (b) acetic buffer (pH 7), rt, overnight; (c) Vilsmeier–Haack–Arnold reagent, CHCl₃, reflux, 4 h.

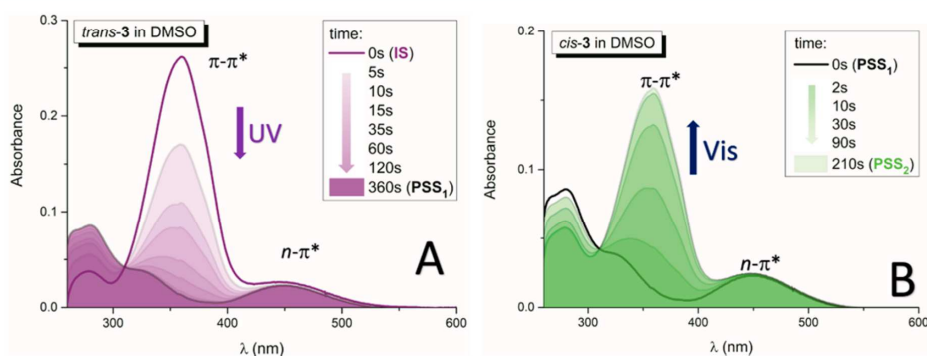


Figure 2. UV/vis spectral changes during (A) UV (370 nm) and (B) visible light (465 nm) irradiation of compound 3 in DMSO at room temperature.

Table 1. Photochemical Parameters of the Studied Compounds Measured in DMSO and CH₃CN Solutions at Room Temperature

cpd	R	DMSO	CH ₃ CN	DMSO		CH ₃ CN	
		λ_A (nm) $\pi-\pi^*$ ($n-\pi^*$)	λ_A (nm) $\pi-\pi^*$ ($n-\pi^*$)	<i>trans</i> – <i>cis</i> PSS ₁ (% <i>trans</i> -isomer) (λ_{irr} = 370 nm)	<i>cis</i> – <i>trans</i> PSS ₂ (% <i>trans</i> -isomer) (λ_{irr} = 465 nm)	<i>trans</i> – <i>cis</i> PSS ₁ (% <i>trans</i> -isomer) (λ_{irr} = 370 nm)	<i>cis</i> – <i>trans</i> PSS ₂ (% <i>trans</i> -isomer) (λ_{irr} = 465 nm)
1	OCH ₃	366 (452)	359 (443)	5	61	8	60
2	CH ₃	362 (452)	354 (443)	2	60	5	56
3	H	360 (450)	352 (440)	4	60	20	59
4	Cl	367 (454)	359 (446)	2	64	5	58
5	CN	382 (451)	371 (449)	23	78	12	72
6	NO ₂	405 (462)	388 (460)	99	— ^a	96	— ^a

^aThe *cis*-to-*trans* photoisomerization was not observed at room temperature.

scale results from gradual achievement of initial photochemical equilibrium due to continuous irradiation by a probe light source (after laser pulse disappearance). Indeed, recovery of initial *trans*-azopyrimidine 6 absorbance with half-life of several

seconds after interruption of irradiation period in UV/vis kinetic experiments supports previous conclusions (Figure S15; $\tau_{1/2}$ (DMSO) \approx 2 s, $\tau_{1/2}$ (CH₃CN) \approx 6 s). Therefore, the apparently low *trans*-to-*cis* photoisomerization efficiency of

C

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 2. Photochemical Characteristics of Compounds 1–6 Measured in DMSO Solutions at Room Temperature

cpd	R	$\epsilon_{\text{trans-370nm}} (\pi \rightarrow \pi^*)$ excitation ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\epsilon_{\text{trans-465nm}} (n \rightarrow \pi^*)$ excitation ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{\text{trans-cis}} (\pi \rightarrow \pi^*)$	$\Phi_{\text{trans-cis}} (n \rightarrow \pi^*)$	$\epsilon_{\text{cis-465nm}} (n \rightarrow \pi^*)$ excitation ($\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\Phi_{\text{cis-trans}} (n \rightarrow \pi^*)$
DMSO							
1	OCH ₃	28200	3440	0.04	0.04	3400	0.07
2	CH ₃	25000	2200	0.06	0.05	2150	0.04
3	H	24700	2630	0.04	0.03	2600	0.06
4	Cl	30000	3750	0.06	0.05	3650	0.08
5	CN	23200	3110	0.03	0.03	— ^b	— ^b
6	NO ₂	17000 ^a	9990 ^a	— ^c	— ^c	— ^b	— ^b

^aOverlap of $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ absorption band. ^bBack *cis*-to-*trans* photoisomerization quantum yield cannot be determined due to the high *trans* isomer concentration in PSS upon irradiation at 370 nm due to the thermally unstable *cis* isomer (cpd 6). ^cQuantum yields could not be determined due to fast back thermal isomerization. Quantum yields: $0.0X \pm 0.01$.

azopyrimidine **6** (Tables 2 and S1) results from relatively fast back thermal *cis*-to-*trans* isomerization due to the $-M$ effect of the NO₂ substituent ($\Delta G_{\text{cis-trans}}(\text{TS})_{\text{DMSO}} = 18.0$ kcal/mol, $\Delta G_{\text{cis-trans}}(\text{TS})_{\text{CH}_3\text{CN}} = 18.6$ kcal/mol). The absence of a transient absorption related to a triplet excited state simultaneously excludes the intersystem crossing (ISC) as an effective de-excitation pathway of the *trans* isomers of **1–6** (Figures 3 and S14; note that degassing the solution has no effect on the transient absorption spectra).

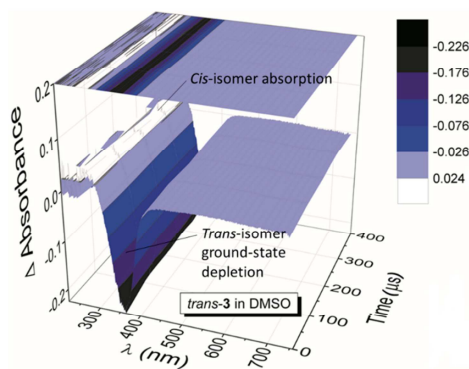


Figure 3. Transient absorption spectrum of *trans*-3 in DMSO at different time delays after excitation at 355 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm; initial *trans*-isomer concentration: $c_{\text{trans-3}} \approx 1 \times 10^{-4}$ mol dm⁻³; 1 cm cuvette; $T = 298.15$ K). Generated two transient signals are related to *cis*-isomer production and corresponding *trans*-isomer ground-state depletion (due to the additional *trans*-to-*cis* photoisomerization generated by the laser pulse). No triplet–triplet excited-state absorption signal appears.

Because of the similar absorption of both isomers in the symmetry-forbidden $n \rightarrow \pi^*$ transition region, continuous irradiation of the **1–5** photostationary mixture (PSS₁) with 465 nm radiation results in a new photostationary state (PSS₂) comprised of only 60–80% of the initial *trans* isomer, respectively (Table 1). The presence of an isosbestic point during irradiation suggests first-order kinetics of this uniform photoreaction and confirms that only two absorbing species (*trans* and *cis* isomers) are present in the reaction medium (Figures 2 and S1–S11).

For a sustainable application as a molecular photoswitch, a compound must have low photochemical fatigue to allow a large number of switching cycles. The overall process related to the mutual *trans* and *cis* isomer transformation of **1–5** is reversible, and switching cycles can be repeated several times in

both directions without any signs of photodegradation (Figure 4). For derivatives **4** and **5**, bidirectional photoswitching

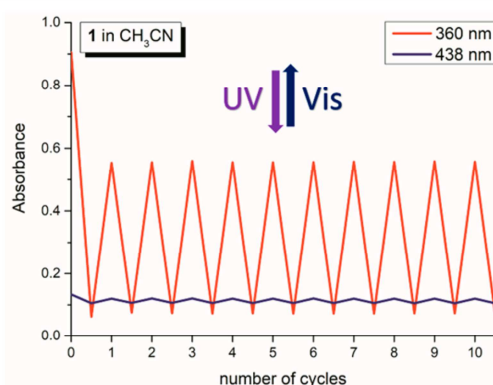


Figure 4. Absorbance change at 360 and 438 nm during the altered irradiation of **1** in CH₃CN with light of 370 and 465 nm wavelength (initial $c_{\text{trans-1}} \approx 2 \times 10^{-5}$ mol dm⁻³; 1 cm cuvette; $T = 298.15$ K).

between thermally stable isomers is possible without using UV light (Figure S11F), and these two compounds, therefore, can be classified as $\text{vis}(\pi \rightarrow \pi^*)\text{--vis}(n \rightarrow \pi^*)$ photoswitches, contrary to the common *o*-fluoro- and *o*-methoxy- azobenzenes with the $\text{vis}(n \rightarrow \pi^*)\text{--vis}(n \rightarrow \pi^*)$ photochromic character.^{1f}

Four mechanisms, rotation, inversion, concerted inversion, and inversion-assisted rotation, have been proposed as possible pathways for photoisomerization of azobenzenes.¹⁷ Most *trans* isomers of azobenzenes photoisomerize with a higher quantum yield when excited to the S₁ state than when excited to the S₂ state,¹⁷ which violates Kasha's rule (polyatomic molecular entities react with appreciable yield only from the lowest excited state of a given multiplicity).²⁰ This unusual violation was previously attributed to different deactivation mechanisms of the S₁ and the S₂ excited state: inversion should be the preferred pathway in the S₁, whereas torsion (rotation) is preferred in the S₂ excited state.²¹ However, advanced computational studies (CASSCF and CASPT2 methods) of azobenzene dynamics show that the shape of the S₁ potential energy surface is more favorable to torsion than to inversion.^{17,22}

Interestingly, the *trans*-to-*cis* photoisomerization quantum yields ($\Phi_{\text{trans-cis}}$) for both $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ ($S_0 \rightarrow S_2$ and $S_0 \rightarrow S_1$, respectively) excitation of the *trans* isomers **1–6** are practically equal (Tables 2 and S1) and indicate that the photoisomerization occurs from the lowest $n \rightarrow \pi^*$ excited

D

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

singlet state S_1 . Contrary to most azobenzenes, the azopyrimidines **1–6** thus obey Kasha's rule and behave similarly to hindered azobenzenes.^{17,23} This behavior thus could indicate the blocking of the concerted inversion pathway following $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation. Thus, the inversion seems not to be a dominant contribution to the photoisomerization pathway. Therefore, we suppose that the rotation (torsion) is favored as a predominant photoisomerization mechanism of the studied azopyrimidines. Quantum-chemical calculations of the detailed photoisomerization mechanism of **1–5** are now in progress.

The photoisomerization quantum yields of azopyrimidines **1–5** in both directions are lower as compared to the unsubstituted azobenzene ($\Phi_{trans-cis} \approx 0.10$; $\Phi_{cis-trans} \approx 0.30$),^{17,23} lie in the range of 0.03–0.06 and 0.05–0.08, respectively, and are practically equal in both polar aprotic solvents (Tables 2 and S1). An exception is the significant increase of $\Phi_{cis-trans}$ for the chloro derivative **4** in CH_3CN . Neither $\Phi_{trans-cis}$ nor $\Phi_{cis-trans}$ correlate with Hammett constants (Figure S16). The photoisomerization alone could occur via one or more triplet states lying below the S_1 excited state due to the increased rate of ISC based on the $n \rightarrow \pi^*$ character of S_1 state.²⁴ However, we observed no change of the rate of the *trans*-to-*cis* photoisomerization in the presence of 2-mercaptoethanol as an efficient triplet quencher (Figure S17).²⁵ Furthermore, there is no triplet–triplet absorption signal in transient spectra (Figures 3 and S18). This experimental evidence thus suggests that the photoisomerization occurs from the S_1 excited state of the azopyrimidines **1–6**.

All *trans* isomers of azopyrimidines **1–6** studied are nonfluorescent. This behavior can be explained by their rapid internal conversion in highly polar solvents. The contribution of intramolecular rotation around the single bonds to overall internal conversion of the studied *trans*-azopyrimidines was estimated by the determination of the fluorescent quantum yield (Φ_F) in viscous glycerol/DMSO mixture ($v/v = 9:1$).²⁶ Although the Φ_F value determined to be ~ 0.1 (10%) is burdened with error due to the *trans*-to-*cis* photoisomerization, it clearly indicates that intramolecular rotation does not represent the dominant nonradiative deexcitation pathway and together with photoisomerization contributes approximately 25% to the overall dissipation of the excited *trans* isomer energy ($\Phi_F \approx 10\%$; $\Phi_{trans-cis} \approx 5\%$ and $\Phi_{cis-trans} \approx 10\%$).

NMR Spectroscopy with In Situ Irradiation. NMR spectroscopy with in situ irradiation enabled us to observe structural changes upon irradiation in real time and to characterize the *cis* isomer as a product of photoisomerization, which is normally impossible due to the rather long experiment times of some NMR experiments (^{13}C or 2D such as HMBC or ROESY). Time-dependent information about the sample composition was used for the extraction of kinetic data to describe the photochemical *trans*-to-*cis* reaction as well as the thermal *cis*-to-*trans* reaction. In our previous study, the photochromic behavior of the parent compound **3** was demonstrated.^{15d} Irradiation of compound **3** with UV light led to the corresponding *cis* isomer, which can be nicely detected in NMR spectra. We expected a similar behavior for compounds **1**, **2**, and **4–6**.

As an example, ^1H NMR spectra of compound **1** prior to and upon irradiation are shown in Figure 5. The signals corresponding to the *cis* isomer are significantly shifted upfield. The chemical environment of protons close to the azo group ($\text{H}2'$) is affected most significantly (Table S2). A similar trend of upfield shift of the *cis* isomer signals was also found in ^{13}C

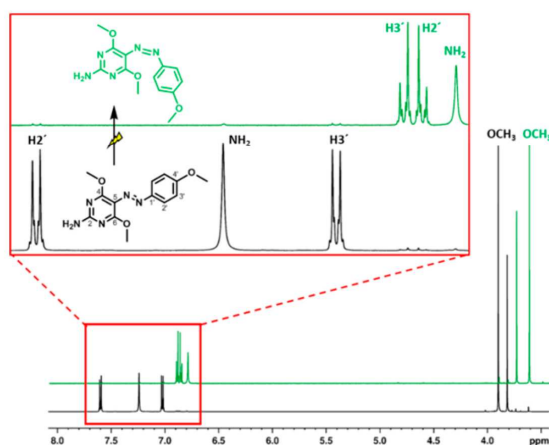


Figure 5. ^1H spectra of compound **1** in $\text{DMSO}-d_6$ prior to (*trans* isomer, black) and upon (*cis* isomer, green) UV irradiation (365 nm, 30 min) at room temperature. Nuclei in the *cis* isomer are always more shielded.

NMR spectra (Table S2), which is in a good agreement with the trend found in NMR spectra of azobenzenes.²⁷

After integration of NMR signals, the kinetics of the photoisomerization was determined. As an example, kinetic curves of compound **1** are shown in Figure 6. The *cis* isomer can be generated within 30 min of irradiation at 365 nm, and thermal fading is much slower (with a half-life of days).

All six compounds were investigated by NMR with in situ irradiation in the same way, and we found that compounds **1–4** behave like decent photoswitches (Figures 6 and S19–S21). Upon irradiation at 365 nm, almost quantitative isomerization to the stable *cis* isomer (with a half-life of days) was observed. The amount of the *cis* isomer found in the photostationary state upon UV irradiation (365 nm) is in an excellent agreement with the data found by UV/vis spectroscopy discussed above (Table 2). The *cis* isomer of the cyano derivative **5** could not be obtained as a predominant component, as only 36% was found in the photostationary state by in situ irradiation NMR. This is not in a good agreement with results obtained by optical methods (77% of the *cis* isomer in PSS at room temperature). However, decreasing the concentration of azopyrimidine **5** leads to a significant increase of the *cis/trans* ratio in the PSS (ca. 90% of the *cis* isomer in PSS at 0.02 mM of **5**). This concentration-dependent *cis/trans* ratio in PSS could be explained by equilibrium between the relatively fast back thermal *cis*-to-*trans* photoisomerization (Table 3) and the slower rate of overall photoconversion at higher initial *trans*-**5** concentration (10^{-3} M concentration in NMR spectroscopy vs approximately 10^{-5} M concentration in UV/vis experiments). The absence of any changes in ^1H NMR spectra of 2 and 0.02 mM solutions of compound **5** in $\text{DMSO}-d_6$ supports this conclusion. Unfortunately, we could not compare ^{13}C spectra due to the detection limit in 0.02 mM sample. The nitro derivative **6** did not provide any traces of the *cis* isomer in DMSO at room temperature, similar to the previously discussed UV/vis spectroscopy results. To prevent the fast thermal *cis*-to-*trans* photoisomerization, the irradiation NMR experiments of compound **6** in $\text{DMF}-d_7$ were performed also at -55°C . After 30 min of irradiation at 365 nm, new NMR signals corresponding to the *cis* isomer were detected, however

E

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

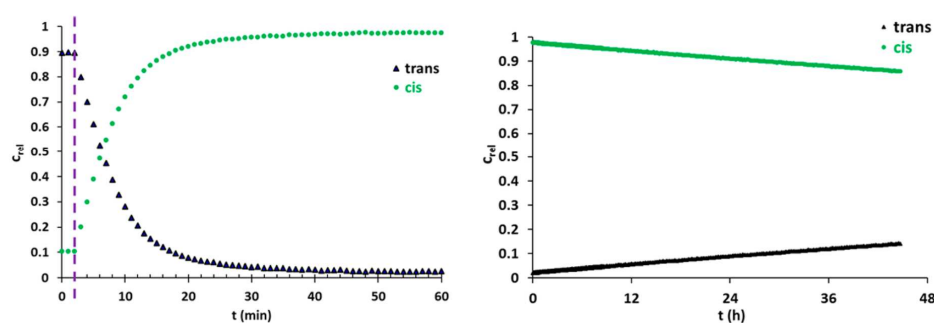


Figure 6. Time concentration profile of compound **1** in DMSO- d_6 at room temperature upon UV irradiation at 365 nm (left). The dashed line represents the start of irradiation. After the LED was switched off, thermal fading in the dark was monitored (right).

Table 3. Thermal Isomerization Rates of Compounds **1–6** in DMSO- d_6 ^a

compound	R	thermal isomerization rate $k_{trans-cis}$ (h^{-1})	thermal relaxation rate $k_{cis-trans}$ (h^{-1})	half-life $\tau_{1/2}$ (h)
1	OCH ₃	0.0004	0.0032	192.5
2	CH ₃	0.0002	0.0026	247.6
3	H	0.0006	0.0025	223.6
4	Cl	0.0002	0.0076	88.9
5	CN	0.0498	7.408	0.093
6 ^b	NO ₂	3×10^{-7}	0.031	22.4

^aThermal reaction rate constants $k_{trans-cis}$ and $k_{cis-trans}$ were calculated using the concentration–time profiles monitored by in situ irradiation NMR spectroscopy. ^bMeasurement at -80 °C.

only in 3–5% (Figure S23). Interestingly, decreasing the temperature to -80 °C in 50% DMF- d_7 /CD₂Cl₂ still allowed one to obtain only 38% *cis* within 1 h (Figure S24). This behavior could be explained by the fact that compound **6** has a significant push–pull character and thus may suffer from sandwich-type π – π stacking^{17,28} or excimer formation.²⁹

NMR spectroscopy also confirmed UV/vis photoswitching between two PSSs found by optical spectroscopy. As an example, kinetic curves of compound **4** are presented (Figure S25). Upon UV irradiation at 365 nm, 98% of the *cis* isomer was obtained within 1 h. After the light was switched to the visible region (460 nm), the concentration of the *cis* isomer decreased very quickly (to 40%), and no further changes in the sample composition were found within 3 h of continued irradiation at 460 nm. Switching the light back to the UV region (365 nm) made the *cis* isomer predominant (98%) again.

Relaxation to the initial *trans* isomer can be accelerated not only by visible light irradiation, but also by increasing the temperature. As an example, thermal fading of compound **4** monitored at 80 °C was ca. 300 faster than at room temperature (Figure S26). From variable-temperature NMR data, we extracted activation energy E_a from the Arrhenius equation for compound **4** to be equal to 20.9 kcal/mol (Figures S27 and S28).

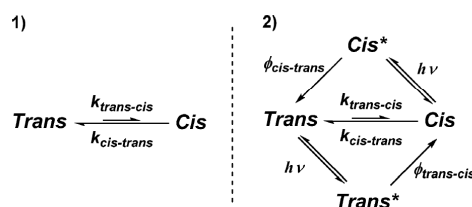
On the basis of the results from UV/vis spectroscopy, in which a more efficient photoisomerization of **5** and **6** was found in CH₃CN, we also measured kinetic data in CD₃CN under the same conditions as in DMSO (irradiation setup, room temperature, and concentration). Indeed, 99% of the *cis* isomer of cyano derivative **5** was obtained within 2 min of irradiation at room temperature (Figure S29). Moreover, we could generate

10% of the *cis* isomer of nitro derivative **6** at room temperature within 22 min as well (Figure S30).

Modeling of the Photochromic Behavior. In most previous investigations, NMR spectra or concentration profiles during irradiation are presented, but kinetic analysis is limited to the thermal relaxation in the dark.³⁰ Alternatively, the photoreaction is described with very simple models neglecting a changing absorbance during the reaction.³¹ We ascribe this to the fact that kinetic analysis of the light-induced reaction of such compounds demands (a) the knowledge of photophysical properties of the compounds examined and (b) a suitable model of the NMR tube as photoreactor. Gaeva et al. described a hyphenated UV/vis–NMR experiment where a photochromic reaction is monitored with UV/vis spectroscopy in the NMR tube to determine photo quantum yields, but the NMR data obtained during irradiation are not used for analysis of the reaction.³²

Herein, we use the results obtained by UV/vis spectroscopy (molar absorption coefficients and quantum yields) in combination with those of in situ irradiation NMR spectroscopy presented in the previous sections to examine the light-induced *trans*-to-*cis* isomerization of azopyrimidines **1–6**. These results were used as input data for mathematical fitting of the photochemical *trans*-to-*cis* reaction. This procedure should describe all of the processes and verify our experimental observations. According to the above-mentioned observations obtained by UV/vis spectroscopy and ¹H NMR spectroscopy, two reaction schemes are assumed, for azopyrimidines **1–6** (Scheme 2). In the dark (1) the distribution of *trans* and *cis* isomers is defined by the thermal isomerization reaction with the corresponding rate constants $k_{trans-cis}$ and $k_{cis-trans}$. During irradiation, a second (2) applies where thermal isomerization is superimposed by the photochemical conversions. The reaction rates of these photochemical conversions depend on the

Scheme 2. Isomerization Schemes of the Azopyrimidines Studied (1) in Thermal Equilibrium and (2) during Continuous Irradiation with Light



F

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

photoisomerization quantum yields Φ as well as on the molar absorptions coefficients ϵ and the incident light intensity I_0 .

Mathematical Fitting of Thermal Fading. Measuring a time concentration profile after switching the light off was used to calculate the thermal isomerization rates $k_{trans-cis}$ and $k_{cis-trans}$. The thermal isomerization rate constant $k_{cis-trans}$ was calculated by using the integrated rate law for this equilibrium reaction (Table 3 and the Supporting Information).

Mathematical Fitting of the Photo Excitation. In contrast to the thermal fading reaction described above, different rate laws were used for the photo excitation superimposing the thermal isomerization (eqs S20 and S21). In a previous study, photo excitation of compound 3 was described with pseudo constants as photo quantum yields were undetermined.^{15d} Now, having the results from optical spectroscopy in hands, photoinduced *trans*-to-*cis* as well as *cis*-to-*trans* isomerization and thermal isomerization can be included. For all compounds, kinetic curves were examined with two models: Model (a) assumes a time-dependent photokinetic factor F to account for changing absorbance during the reaction (differential equations solved numerically, eq S31), whereas model (b) uses a constant photokinetic factor F , so that an analytical solution can be used. As irradiation of the NMR sample is applied with a waveguide centered in the NMR tube, a variant of Lambert–Beer's law is used, which accounts for the additional attenuation of the incident light intensity $I_{r,0}$ by spreading out onto a cylindrical area with increasing radial distance $r-r_0$ to the emitting surface.³³

$$I_r = I_{r,0} \frac{r_0}{r} e^{(-\epsilon \cdot c \cdot \Delta r)}$$

Model (a) yields the time-dependent absorbance within the NMR sample and the photokinetic factor F . This factor accounts for the presence of more than one species absorbing the incident light.³⁴

$$F = \frac{\left(1 - \frac{r_0}{r} \cdot 10^{\text{Abs}(\lambda)}\right)}{\text{Abs}(\lambda) + \log\left(\frac{r}{r_0}\right)}$$

As described in the literature, the reaction rate for the *trans* isomers can be calculated by the following rate law.³⁵ By using the molar absorption coefficients ϵ and quantum yields Φ from UV–vis and the time-dependent concentrations from NMR, the rate law can be solved numerically. A detailed description and derivation of the equations shown is given in the Supporting Information.

$$\frac{dc_{cis}}{dt} = (k_{trans-cis} \cdot c_{trans}) + (\Phi_{trans-cis} \cdot (r - r_0) \cdot I_{0,\lambda} \cdot \epsilon_{trans,\lambda} \cdot F \cdot c_{trans}) - (k_{cis-trans} \cdot c_{cis}) - (\Phi_{cis-trans} \cdot (r - r_0) \cdot I_{0,\lambda} \cdot \epsilon_{cis,\lambda} \cdot F \cdot c_{cis})$$

For model (b), the photokinetic factor F is assumed to be constant, so that all photochemical parameters can be used to formulate a pseudo rate constant k_{photo} for *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization. As a benefit, the resulting rate laws can be solved analytically. As for model (a), a detailed description can be found in the Supporting Information.

$$k_{photo-trans-cis} = \Phi_{trans-cis} \cdot (r - r_0) \cdot I_{0,\lambda} \cdot \epsilon_{trans,\lambda} \cdot F \frac{dc_{trans}}{dt} = -(k_{trans-cis} \cdot c_{trans}) - (k_{photo-trans-cis} \cdot c_{trans}) + (k_{cis-trans} \cdot c_{cis}) + (k_{photo-cis-trans} \cdot c_{trans})$$

For modeling the photoinduced isomerization reaction of all compounds, the molar absorption coefficients ϵ from UV/vis spectroscopy are used as initial values, and the photoquantum yields Φ obtained from UV/vis spectroscopy are kept constant. The irradiation intensity applied during in situ irradiation NMR experiments may vary between the experiments conducted; therefore, the intensity is treated as a fitting parameter and not as a constant. During the optimization process, the molar absorption coefficients ϵ of the *cis* isomers as well as the irradiation intensity are varied until a minimum in the sum of the residuals χ^2 is reached, as shown for compound 1 in Figure 7. For compounds 1–4, model (a) reproduces the observed

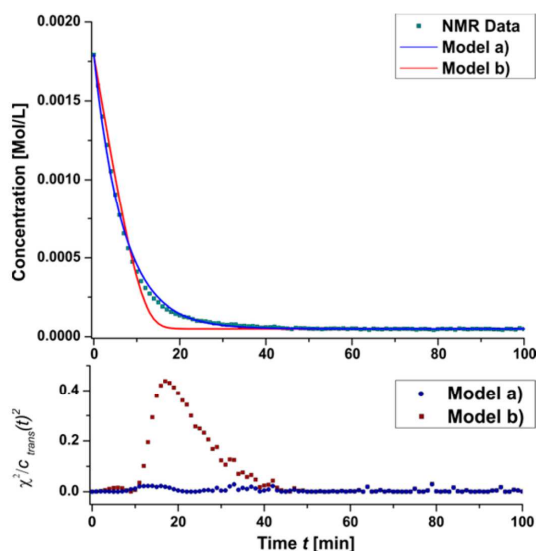


Figure 7. Time concentration profiles of the *trans* isomer of compound 1 during irradiation with UV light at room temperature. Fitting results using the annular tube model with a variable photokinetic factor $F(t)$ (model a) are shown as blue lines, whereas fitting results with a fixed F (model b) are represented by a red line. Plots below the time concentration profile show the residuals for both models.

concentration profile with small residuals (see the Supporting Information), while this is not the case for model (b). As expected, the simplification of a constant F hampers a good description of the *trans*-to-*cis* isomerization of the azopyrimidines due to a significant change of the solution absorption profile.

In kinetic analysis of thermal reactions, rate constants are obtained as the result. For photochemical reactions, reaction rates are determined by photoquantum yields, absorption coefficients, and light intensities. Hence, analysis of concentration profiles of in situ irradiation NMR experiments yields these parameters (Table 4).

Additionally, model (b) with a constant photokinetic factor F was applied to the time concentration profiles of the *trans* isomer during irradiation. The resulting pseudo rate constants for *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* isomerization as well as molar absorption coefficients and the constant photokinetic factor F are given in Table S3. The resulting molar absorption coefficients are larger than those in model (a).

G

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 4. Model (a) Average Molar Absorption Coefficients ϵ for the Wavelength Range of 350–410 nm of Compounds 1–6 Calculated from NMR Data Using the Annular Tube Model with a Time-Dependent Photo Kinetic Factor F and Photoquantum Yields Obtained from UV/Vis Spectroscopy^a

compound	R	$\bar{\epsilon}_{\text{trans},350-410}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	$\bar{\epsilon}_{\text{cis},350-410}$ (M ⁻¹ cm ⁻¹)	(mol L ⁻¹ min ⁻¹)
1	OCH ₃	30798	451	3.5×10^{-4}
2	CH ₃	26593	858	2.7×10^{-3}
3	H	26582	898	0.9×10^{-3}
4	Cl	27906	839	1.4×10^{-3}
5	CN	23200	3180	3.8×10^{-4}
6	NO ₂	21600	2065 ^b	1.8×10^{-3}

^aMolar absorption coefficients measured by UV/vis spectroscopy and irradiation intensity I_0 measured with an integration sphere were used as initial values, but were allowed to vary during the fitting procedure.

^bAs no quantum yield was determined, molar absorption coefficient and both photochemical quantum yields were fitting parameters ($\Phi_{\text{trans} \rightarrow \text{cis}} = 0.0002$; for $\Phi_{\text{cis} \rightarrow \text{trans}}$ a reasonable value of 0.04 was obtained).

Both models give molar absorption coefficients in a reasonable order of magnitude. The results obtained with model (b) are closer to the values measured with UV/vis spectroscopy. However, it has to be stated that the results obtained by UV/vis spectroscopy are values for a small wavelength band. As irradiation in the NMR experiment is polychromatic (see the [Supporting Information](#)), all wavelength-dependent parameters are average values over a broader wavelength band. As applied light intensities are crucial for the results obtained, further improvement, for example, with in situ measurement of light intensities during the NMR acquisition, would give the opportunity to use data from in situ irradiation for the determination of photoquantum yields and/or molar absorption coefficients. This can be useful to cross validate results obtained by UV/vis spectroscopy. A hyphenated UV/vis NMR approach, as presented by Gaeva et al. and Tolstoy et al.,^{32,36} would yield time-dependent absorbances from UV/vis and concentrations from NMR, so that absorption coefficient

and quantum yield determination from one experiment becomes feasible.

DFT Computations of the Thermal *cis*-to-*trans* Isomerization. Rotation and inversion have been proposed as possible pathways for the thermal *cis*-to-*trans* isomerization of azobenzenes.¹⁷ Our previous search for transition state structures for the isomerization of compound 3 revealed only two different inversion mechanisms: the inversion at the nitrogen atom closer to the phenyl ring (C1'-N; TS1) and that closer to the pyrimidine ring (C5-N; TS2).^{15d} The same transition state structures leading to inversion mechanism were found for all compounds 1–6 (Figure 8), but the barriers of the isomerization reaction of these compounds differ substantially (Table 5). The barrier corresponding to TS2 is only slightly

Table 5. Calculated Energy Differences (kcal/mol) between the *cis* and *trans* Isomers of Compounds 1–6 and the Barriers of the *cis*-to-*trans* Thermal Isomerization Reaction ΔG (kcal/mol) via Transition States TS1 and TS2

compound	R	<i>cis</i> -to- <i>Trans</i>	ΔG (TS1)	ΔG (TS2)	ΔG_{exp}
1	OCH ₃	9.5	33.8	29.0	25.8
2	CH ₃	9.1	31.5	29.0	25.8
3	H	9.1	30.0	28.9	25.5
4	Cl	9.3	29.4	28.3	25.6
5	CN	9.3	23.8	27.8	21.2
6	NO ₂	9.4	20.5	27.6	18.0

dependent on the nature of the substituent in *para* position of the phenyl ring; the barrier for compound 1 with a methoxy substituent is 1.4 kcal/mol higher than the barrier for compound 6 with the nitro substituent. On the other hand, the barriers corresponding to TS1 are significantly substituent dependent; derivatives with electron-donating substituents have a higher barrier than those with electron-accepting substituents (the difference between methoxy and nitro substituent is 13.8 kcal/mol). Transition state TS2 has lower energy for compounds 1–4 and transition state TS1 has lower energy for compounds 5 and 6 with electron-withdrawing cyano and nitro substituents, respectively. The different dependence of

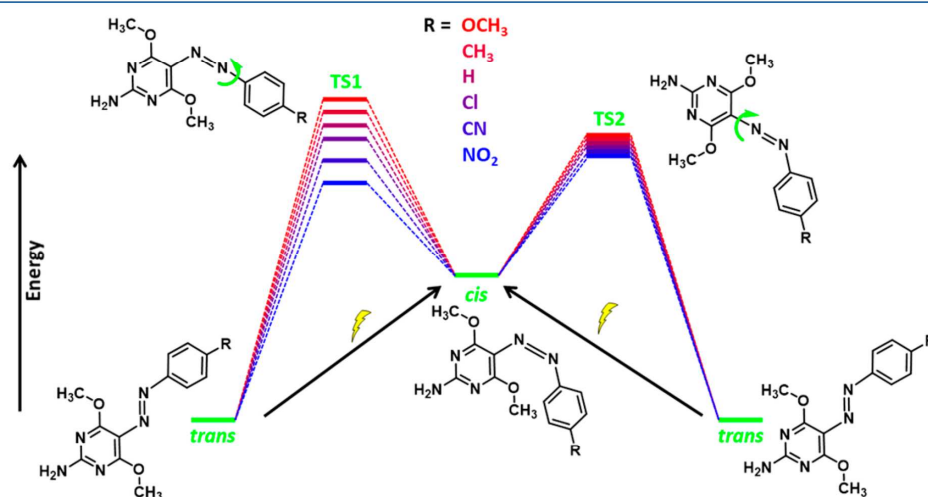


Figure 8. Schematic mechanism of thermal *cis*-to-*trans* isomerization of compounds 1–6.

H

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

TS1 and TS2 barriers on the substituent in the phenyl ring may be rationalized by the substituent effect on bond distances in the C5–N=N–C1' group (see Table S4 and Figure S71). The electron-withdrawing groups shift the electron density from the pyrimidine part of the molecule toward the phenyl part, leading to higher electron densities (and shorter distances) at the C–N bonds. This effect is more pronounced at the N–C1' bond, which is closer to the substituted phenyl ring. As a consequence, the TS1 barriers corresponding to inversion at the nitrogen atom closer to the phenyl ring are more substituent dependent than are the TS2 barriers.

CONCLUSIONS

In this mechanistic study, we investigated the photochemical behavior of newly prepared 5-phenylazopyrimidines by optical and NMR spectroscopy in combination with quantum chemical computations. Photochemical parameters such as quantum yields or molar absorption coefficients were determined by optical spectroscopy. Azopyrimidines 1–6 are nonfluorescent, their photochemical quantum yields are lower than in unsubstituted azobenzenes, and no triplet states were found. UV/vis photoswitching cycles can be repeated several times in both directions without any signs of photodegradation. The *trans*-to-*cis* photoisomerization quantum yields for both $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ excitation of the *trans* isomers 1–6 are practically equal and indicate the blocking of the concerted inversion pathway following $\pi \rightarrow \pi^*$ excitation. Similar to other azobenzenes, the rotation mechanism is proposed. The –M effect of the NO₂ substituent significantly decreases the *trans*-to-*cis* photoisomerization efficiency. Contrary to photoisomerization, DFT computations favor the inversion mechanism of back thermal *cis*-to-*trans* isomerization. In situ irradiation NMR spectroscopy was used to (a) identify the metastable photoisomers during PSSs with time-consuming NMR experiments and (b) track a complete photochromic cycle of the azopyrimidines studied. The observation of the thermal fading reaction with NMR allowed the calculation of thermal *trans*–*cis* and *cis*–*trans* isomerization rates, which were used to calculate isomerization barriers. Photochemical parameters obtained by optical spectroscopy such as quantum yields or molar absorption coefficients were used as input for mathematical fitting of NMR kinetic data, and a suitable model describing the photochromic behavior of the studied azopyrimidines was found.

This detailed study enabled better understanding of photochemical behavior of azopyrimidines, which can help in the design and development of new photoswitches. Because of the pyrimidine moiety, these compounds may be more suitable than azobenzenes for bioapplications such as in biocompatible smart materials or biosensors, etc.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis and Compound Characterization. Starting materials 10 and 13 were purchased from Sigma-Aldrich and used without further purification. All compounds studied were characterized by NMR spectroscopy and mass spectrometry with high resolution (HR-MS), and the spectra are shown in the Supporting Information.

4,6-Dimethoxy-5-((4'-methoxyphenyl)diazanyl)pyrimidin-2-amine (1). 4,6-Dichloro-5-((4-methoxyphenyl)diazanyl)pyrimidin-2-amine (7) was synthesized as described previously.¹² Compound 7 (240 mg, 0.8 mmol) and sodium methoxide (216 mg, 4 mmol) were dissolved in MeOH (30 mL), and the reaction mixture was refluxed for 48 h. Water (50 mL) was added, and the solution obtained was extracted with EtOAc (3 × 40 mL). The organic layers were collected,

dried over MgSO₄, and filtered. The solvent was evaporated under vacuum. Two reversed-phase flash chromatographies (0–100% MeOH in H₂O) gave 1 as an orange solid (60 mg, 26%), mp 180–185 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 7.58–7.62 (2H, m, H2'), 7.24 (2H, bs, NH₂), 7.01–7.04 (2H, m, H3'), 3.90 (6H, s, 4,6-OCH₃), 3.82 (3H, s, 4'-OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 95%, 300 K), 6.88–6.91 (2H, m, H3'), 6.84–6.87 (2H, m, H2'), 6.79 (2H, s, NH₂), 3.74 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.62 (6H, s, 4,6-OCH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 164.3 (C4 and C6), 161.1 (C2), 160.3 (C4'), 148.1 (C1'), 123.1 (C2'), 114.3 (C3'), 112.9 (C5), 55.6 (4'-OCH₃), 54.0 (4,6-OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 95%, 300 K), 160.8 (C2), 159.7 (C4 and C6), 158.4 (C4'), 148.9 (C1'), 120.4 (C2'), 113.7 (C3'), 55.5 (4'-OCH₃), 54.0 (4,6-OCH₃), C5 was not detected; ESI MS, *m/z* (%): 290.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₁₆N₅O₃ [M + H]⁺ 290.1248, found 290.1249.

4,6-Dimethoxy-5-(phenyldiazanyl)pyrimidin-2-amine (3). 4,6-Dichloro-5-(phenyldiazanyl)pyrimidin-2-amine (9) was synthesized as described previously.^{12,15d} ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 7.58–7.61 (2H, m, H2'), 7.45–7.49 (2H, m, H3'), 7.36–7.39 (3H, m, 2-NH₂ and H4'), 3.92 (6H, s, OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 96%, 300 K), 7.31–7.36 (2H, m, H3'), 7.17–7.21 (1H, m, H4'), 6.80–6.85 (4H, m, H2' and NH₂), 3.61 (6H, s, OCH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): *trans* isomer, 164.6 (C4 and C6), 161.5 (C2), 154.0 (C1'), 129.2 (C4'), 121.4 (C2'), 113.2 (C5), 54.1 (OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 96%), 159.8 (C4 and C6), 155.6 (C1'), 128.6 (C3'), 127.2 (C4'), 118.1 (C2'), 53.4 (OCH₃), C2 and C5 were not detected; ESI MS, *m/z* (%): 260.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₁₄N₅O₂ [M + H]⁺ 260.1142, found 260.1143.

4,6-Dichloro-5-(*p*-tolylidiazanyl)pyrimidin-2-amine (8). *p*-Toulidine (128 mg, 1.2 mmol) was dissolved in 1 M HCl (5 mL), the solution was cooled to 0 °C, and sodium nitrite (88 mg, 1.3 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C. The solution of the diazonium salt 11 formed was then added dropwise to a solution of 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine (10, 144 mg, 1 mmol) in acetic buffer (pH 7), and the mixture was stirred overnight. The precipitate was filtered and dried to obtain 4,6-dihydroxypyrimidine intermediate 12. Compound 12 was subsequently treated with the Vilsmeier–Haack–Arnold reagent (921 mg, 7.2 mmol) in CHCl₃ (30 mL) at reflux. The solvent was evaporated to dryness. The 2-(dimethylamino)methylene-amino-substituted pyrimidine formed was dissolved in water (50 mL) with a catalytic amount of concentrated HCl. The reaction mixture was stirred overnight, and the precipitate was filtered and dried. Reversed-phase flash chromatography (MeOH in H₂O, 0–100%) gave 8 as an orange solid (330 mg, 65%), mp 197–200 °C decomp. ¹H NMR (DMSO-*d*₆): *trans* isomer, 8.04 (2H, s, NH₂), 7.69–7.75 (2H, m, H2'), 7.37–7.43 (2H, m, H3'), 2.40 (3H, s, CH₃); *cis* isomer, 7.66 (2H, s, NH₂), 7.24–7.28 (2H, m, H3'), 6.91–6.95 (2H, m, H2'), 2.30 (3H, s, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆): *trans* isomer, 160.5 (C2), 155.3 (C4 and C6), 150.5 (C1'), 142.6 (C4'), 130.4 (C5), 130.3 (C3'), 122.6 (C2'), 21.3 (CH₃); *cis* isomer, 160.8 (C2), 151.7 (C4 and C6), 150.0 (C1'), 139.7 (C4'), 131.4 (C5), 129.8 (C3'), 119.8 (C2'), 21.0 (CH₃); ESI MS, *m/z* (%): 282.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₁H₁₀N₅Cl₂ [M + H]⁺ 282.0309, found 282.0310.

4,6-Dimethoxy-5-(*p*-tolylidiazanyl)pyrimidin-2-amine (2). Compound 8 (270 mg, 1 mmol) and sodium methoxide (324 mg, 6 mmol) were dissolved in MeOH (40 mL), and the reaction mixture was refluxed for 48 h. Water (50 mL) was added, and the solution obtained was extracted with EtOAc (3 × 40 mL). The organic layers were collected, dried over MgSO₄, and filtered. The solvent was evaporated under vacuum. Two reversed-phase flash chromatographies (0–100% MeOH in H₂O) gave 2 as an orange solid (121 mg, 45%), mp 143–146 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 7.49–7.53 (2H, m, H2'), 7.31 (2H, bs, NH₂), 7.25–7.29 (2H, m, H3'), 3.91 (6H, s, OCH₃), 2.35 (3H, s, CH₃); *cis* isomer (24 h, 365 nm, 300 K), 7.12–7.16 (2H, m, H3'), 6.80 (2H, s, NH₂), 6.71–6.75 (2H, m, H2'), 3.61 (6H, s, OCH₃), 2.26 (3H, s, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 164.5 (C4 and C6), 161.4 (C2), 152.0 (C1'), 138.8 (C4'), 129.7 (C3'), 121.4 (C2'), 113.0 (C5), 54.0 (OCH₃), 21.0 (CH₃); *cis* isomer (30 min, 365 nm, 300 K), 159.7 (C4 and C6), 153.3

(C1'), 136.7 (C4'), 129.0 (C3'), 118.2 (C2'), 53.4 (OCH₃), 20.8 (CH₃); C2 and C5 were not detected; ESI MS, *m/z* (%): 274.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₁₆N₅O₂ [M + H]⁺ 274.1299, found 274.1300.

5-((4-Chlorophenyl)diazanyl)-4,6-dimethoxypyrimidin-2-amine (4). *p*-Chloroaniline (152 mg, 1.2 mmol) was dissolved in 1 M HCl (5 mL), the solution was cooled to 0 °C, and sodium nitrite (88 mg, 1.3 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C. The solution of the diazonium salt **14** formed was then added dropwise to a solution of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine (**13**, 155 mg, 1 mmol) in acetic buffer (pH 7), and the mixture was stirred for 10 min. The solution then was neutralized to pH 6 by addition of a saturated solution of NaOH and stirred overnight. The solvent was evaporated under vacuum. Reversed-phase flash chromatography (0–100% MeOH in H₂O) gave **4** as a red solid (50 mg, 17%), mp 173–176 °C. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 7.59–7.63 (2H, m, H₂'), 7.50–7.55 (2H, m, H₃'), 7.45 (2H, s, NH₂), 3.92 (6H, s, OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 300 K), 7.38–7.43 (2H, m, H₃'), 6.94 (2H, s, NH₂), 6.85–6.90 (2H, m, H₂'), 3.63 (6H, s, OCH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 164.7 (C4 and C6), 161.7 (C2), 152.7 (C1'), 133.2 (C4'), 129.3 (C3'), 123.0 (C2'), 113.2 (C5), 54.2 (OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 300 K), 161.2 (C2), 159.9 (C4 and C6), 154.0 (C1'), 131.2 (C4'), 128.7 (C3'), 120.2 (C2'), 111.9 (C5), 53.5 (OCH₃); ESI MS, *m/z* (%): 294.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₁₃N₅O₂Cl [M + H]⁺ 294.0752, found 294.0754.

4-((2-Amino-4,6-dimethoxypyrimidin-5-yl)diazanyl)benzonitrile (5). 4-Aminobenzonitrile (141 mg, 1.2 mmol) was dissolved in 1 M HCl (5 mL), the solution was cooled to 0 °C, and sodium nitrite (88 mg, 1.3 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C. The solution of the diazonium salt **15** formed was then added dropwise to a solution of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine (**13**, 155 mg, 1 mmol) in acetic buffer (pH 7), and the mixture was stirred for 10 min. The solution then was neutralized to pH 6 by addition of a saturated solution of NaOH and stirred overnight. The solvent was evaporated under vacuum. Reversed-phase flash chromatography (0–100% MeOH in H₂O) gave **5** as an orange solid (55 mg, 19%), mp 240–245 °C decomp. ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 7.90–7.94 (2H, m, H₃'), 7.68–7.71 (2H, m, H₂'), 7.64 (2H, s, NH₂), 3.94 (6H, s, OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 36%, 300 K), 7.80–7.83 (2H, m, H₃'), 7.07 (2H, s, NH₂), 7.00–7.03 (2H, m, H₂'), 3.62 (6H, s, OCH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 300 K): *trans* isomer, 165.0 (C4 and C6), 162.2 (C2), 156.5 (C1'), 133.6 (C3'), 122.1 (C2'), 119.1 (CN), 113.8 (C5), 110.4 (C4'), 54.3 (OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 36%, 300 K), 160.1 (C4 and C6), 158.3 (C1'), 133.2 (C3'), 119.1 (C2'), 118.7 (CN), 109.0 (C4'), 53.5 (OCH₃); C2 and C5 not detected; ESI MS, *m/z* (%): 285.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₃H₁₃N₆O₂ [M + H]⁺ 285.1095, found 285.1095.

4,6-Dimethoxy-5-((4-nitrophenyl)diazanyl)pyrimidin-2-amine (6). *p*-Nitroaniline (166 mg, 1.2 mmol) was dissolved in 1 M HCl (5 mL), the solution was cooled to 0 °C, and sodium nitrite (88 mg, 1.3 mmol) was added. The reaction mixture was stirred for 30 min at 0 °C. The solution of the diazonium salt **16** formed was then added dropwise to a solution of 2-amino-4,6-dimethoxypyrimidine (**13**, 155 mg, 1 mmol) in acetic buffer (pH 7), and the mixture was stirred overnight. The solvent was evaporated under vacuum. Reversed-phase flash chromatography (0–100% MeOH in H₂O) gave **6** as a red solid (60 mg, 20%), mp 219–221 °C. ¹H NMR (CD₃CN): *trans* isomer, 8.26–8.39 (2H, m, H₃'), 7.71–7.85 (2H, m, H₂'), 6.04 (2H, s, NH₂), 3.98 (6H, s, OCH₃); *cis* isomer (365 nm, 10%, 300 K), 8.12–8.20 (2H, m, H₃'), 7.03–7.11 (2H, m, H₂'), 5.57 (2H, s, NH₂), 3.69 (6H, s, OCH₃); ¹³C NMR (CD₃CN): *trans* isomer, 166.4 (C4 and C6), 159.1 (C1'), 148.1 (C4'), 125.9 (C3'), 123.0 (C2'), 55.0 (OCH₃); C2 and C5 were not detected; *cis* isomer (365 nm, 10%, 300 K), 161.5 (C4 and C6), 125.4 (C3'), 120.3 (C2'), 54.4 (OCH₃); C2, C5, C1', and C4' were not detected. ESI MS, *m/z* (%): 305.1 [M + H]⁺; HRMS (ESI) calcd for C₁₂H₁₃N₆O₄ [M + H]⁺ 305.0993, found 305.0994.

Solvents were evaporated at 40 °C/2 kPa, and the compounds were dried over P₂O₅ at 2 kPa. Analytical TLC was performed on silica gel precoated aluminum plates with fluorescent indicator (Merck 5554, 60

F₂₅₄). Spots were visualized with UV light (254 nm). Flash reversed-phase chromatography was carried out on CombiFlash RF* (TELEDYNE ISCO) with a RediSep RF Gold C18 Aq column (50 g, 20–40 μm, TELEDYNE ISCO).

The microwave-assisted reactions were carried out in a CEM Discover (Explorer) microwave apparatus, 24-position system for 10 mL vessels sealed with Teflon septum. It was operated at a frequency of 2.45 GHz with continuous irradiation power from 0 to 300 W. The solutions were steadily stirred during the reaction. The temperature was measured with an IR sensor on the outer of the process vessel. The vials were cooled to ambient temperature with gas jet cooling system. The pressure was measured with an inboard CEM Explorer pressure control system (0–21 bar).

METHODS

Electronic absorption spectra were obtained on an HP 8452A diode array spectrophotometer (Hewlett-Packard, U.S.). The solvents used (CH₃CN and DMSO) were HPLC (CH₃CN; LiChrosolv, Merck, Germany) and UV-spectroscopy grade (DMSO; Uvasol, Merck, Germany) and were used without further purification. Solution fluorescence was measured in a 1 cm cuvette with a FSP 920 (Edinburgh Instruments, UK) spectrofluorimeter in a right-angle arrangement. The fluorescent quantum yield (Φ_F) of the compounds studied in solution was determined by eqs 1 and 2 using an integrating sphere (Edinburgh Instruments):

$$\Phi_F^X = \frac{L_{\text{sam}}}{E_{\text{ref}} - E_{\text{sam}}} (\%) \quad (1)$$

corrected to reabsorption by

$$\Phi_F = \frac{\Phi_F^X}{1 - a + a\Phi_F^X/100} (\%) \quad (2)$$

where L_{sam} is the area under the detected spectrum in the part of the spectrum where sample emission occurs, E_{ref} is area under the reflection part of the detected spectrum using the pure solvent as reference material (diffuse reflectance), E_{sam} is area under the reflection part of the detected spectrum after absorption by the sample, and a is the reabsorbed area. Transient absorption spectra were measured on a Flash photolysis LP980 spectrometer (Edinburgh Instruments; λ_{exc} = 355 nm, Nd:YAG laser).

All photochemical measurements were performed at 25 °C in the dark, with either 370, 405, or 465 nm LED diodes (Thorlabs) as light sources with optical power of $P = 2.5$ mW, $P = 6$ mW, and $P = 8.5$ mW, respectively. Photochemical measurements were performed using the apparatus described elsewhere (Figure 7 in ref 37) without ultrasonic horn H and lens L1 and using a Thorlabs PM16-140 - USB Power Meter (Integrating Sphere Sensor, FC Fiber Adapter, Si, 350–1100 nm, 500 mW max) for initial and transmitted light intensity determination. The light sources were four 370 nm, four 405 nm, or four 465 nm LED diodes Thorlabs with overall incident photon flux $I_0 = (4.6 \pm 0.1) \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ dm}^{-2}$, $I_0 = (5.6 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ dm}^{-2}$, and $I_0 = (1.9 \pm 0.1) \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ dm}^{-2}$, respectively. The actual concentrations of isomers in freshly prepared air-saturated solutions during irradiation in a 1 cm quartz fluorescence cuvette were measured spectrophotometrically in right-angle arrangement (HP 8452A). Even if the LED light sources were turned on during concentration measurements, no interference of perpendicular light beams during actual isomer concentration measurement was observed.

For further data on the determination of the *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* photoisomerization quantum yield (Φ_{trans-cis} and Φ_{cis-trans}) for arylazopyrimidines **1–6** in DMSO and CH₃CN solution, see the Supporting Information (light initiated *trans*-to-*cis* and *cis*-to-*trans* photoisomerization).

NMR spectra were recorded on a Bruker Avance III 600 MHz spectrometer with a 5 mm TBI probe (¹H, ³¹P, BB) equipped with a z-gradient coil at a corrected temperature of 300 K (at TU Darmstadt); on a Bruker Avance III spectrometer with a broad-band cryo probe with ATM module (5 mm CPBBO BB-¹H/¹⁹F/¹⁵N/D Z-GRD)

J

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Table 6. Photometric Properties of the In Situ Irradiation Setup Measured with an Integration Sphere^a

total irradiance [mW/cm ²]	irradiation intensity [mmol/m ² ·min]	volumetric photon flux [mol/L·s]
4.84	9.33	1.97 × 10 ⁻³

^aThe total irradiance and irradiation intensity of the LED were determined by integration of the wavelength-dependent irradiance/irradiation intensity in the wavelength range from 360 to 410 nm.

operating at 500 MHz for ¹H and 125.7 MHz for ¹³C (at IOCB Prague); and on a Bruker Avance II spectrometer with a triple resonance broad-band probe (5 mm TBO BB-¹H/¹⁹F/D Z-GRD) operating at 499.9 MHz for ¹H and 125.7 MHz for ¹³C (IOCB Prague).

For NMR experiments with in situ irradiation, we used a light emitting diode (LED) at 365 nm and at 470 nm from Thorlabs, Germany. The light was guided into the spectrometer, directly into the NMR tube via a coaxial insert, with a multimode silica optical fiber with 1 mm diameter, 0.39 NA, and a high amount of OH⁻ from Thorlabs, Germany. Irradiation of the sample was applied with a sandblasted silica fiber centered in the central axis of the NMR tube.³⁸ It is assumed that the light is emitted homogeneously over the whole roughened surface of the fiber. During preparation of the different samples, the fiber tip can be damaged due to the fragility of the sandblasted silica, so that the fiber has to be shortened and a new tip has to be prepared. Hence, the variation of the light intensity in the fitting procedure is necessary, because just a small fraction of light is emitted at the roughened surface of the waveguide in the used irradiation setup (and is not determined prior to every kinetic run). Thus, for in situ irradiation NMR experiments, the light intensity depends on the z-position of the fiber within the NMR tube, preparation of the tip, length of the fiber used, and coupling of the LED and the fiber.

Mass spectra were measured on a Q-ToF micro (Waters), and HR MS were taken on a LTQ Orbitrap XL (Thermo Fisher Scientific) spectrometer.

All computed structures of the *cis*-to-*trans* thermal fading were subjected to geometry optimization at DFT level, using the M062x functional,³⁹ standard 6-31+G(d,p) basis set, and polarizable continuum model used for implicit dimethyl sulfoxide solvation.⁴⁰ The Gaussian 16 program package was used throughout this study.⁴¹ The QST3 optimization method⁴² was applied in the search for the transition state structures of the reaction; the structures of the reactant, product, and estimated transition state were used as input for the TS search. When a structure expected for the rotational *cis*-to-*trans* mechanism was input as the guess, the optimization led to TS1 or TS2 transition state structures, corresponding to the inversion mechanism. The vibrational frequencies and free energies were calculated for all of the optimized structures, and the stationary-point character (a minimum or a first-order saddle point) was thus confirmed. Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were performed to confirm that the proposed transition states connect the *cis* and *trans* isomers. A representative IRC curve and structures are shown in the Supporting Information.

Determination of Irradiation Intensities in the In Situ Irradiation Setup. Quantitative emission spectra of LEDs were obtained by using an integration sphere (Avantes, AVASPHERE-50-IRRAD) and a calibrated UV/vis detector (Avantes, AVASPEC-ULS3648). Measurements were executed with the AvaSoft 8 software (Version 8.1.5.3). The measurement was executed in "absolute irradiance" mode with variable integration times. Before measuring an emission spectrum, a dark spectrum is recorded with the same integration time. Resulting spectra were exported as ASCII files. The resulting irradiation intensities are given in Table 6.

■ ASSOCIATED CONTENT

■ Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569.

Additional spectra from optical spectroscopy such as absorption spectra, nanosecond flash photolysis, or quantum yields determination procedure; kinetic curves extracted from NMR spectra with in situ irradiation, variable-temperature ¹H NMR spectra, Arrhenius plot, mathematical fitting of the NMR data, compounds' characterization and purity evidence (¹H, ¹³C-APT NMR and HR-MS spectra), results obtained by IRC method and computational details, and Cartesian coordinates of the optimized structures (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: prochazkova@uochb.cas.cz.

*E-mail: marek.cigan@uniba.sk.

ORCID

Martin Dračinský: 0000-0002-4495-0070

Zlatko Janeba: 0000-0003-4654-679X

Christina M. Thiele: 0000-0001-7876-536X

Eliška Procházková: 0000-0002-4768-3422

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the Czech Academy of Sciences (E.P., no. L200551701), the Czech Science Foundation (M.D., no. 18-11851S), the Adolf Messer Foundation (C.M.T. and J.K.), the German Research Council (DFG, TH1115/9-1), and the Slovak Research and Development Agency (M.C., grant APVV-15-0495).

■ REFERENCES

- (1) (a) Beharry, A. A.; Woolley, G. A. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (8), 4422–4437. (b) Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Nather, C.; Renth, F.; Temps, F. Highly Efficient Reversible Z-E Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S-1(n pi*) Absorption Bands. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (43), 15594. (c) Angelini, G.; Canilho, N.; Emo, M.; Kingsley, M.; Gasbarri, C. Role of Solvent and Effect of Substituent on Azobenzene Isomerization by Using Room-Temperature Ionic Liquids as Reaction Media. *J. Org. Chem.* **2015**, *80* (15), 7430–7434. (d) Garcia-Amoros, J.; Velasco, D. Recent advances towards azobenzene-based light-driven real-time information-transmitting materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1003–1017. (e) Dong, M. X.; Babalhavaeji, A.; Samanta, S.; Beharry, A. A.; Woolley, G. A. Red-Shifting Azobenzene Photoswitches for in Vivo Use. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (10), 2662–2670. (f) Bleger, D.; Hecht, S. Visible-Light-Activated Molecular Switches. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (39), 11338–11349.
- (2) Helmy, S.; Leibfarth, F. A.; Oh, S.; Poelma, J. E.; Hawker, C. J.; de Alaniz, J. R. Photoswitching Using Visible Light: A New Class of Organic Photochromic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (23), 8169–8172.
- (3) Klajn, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (1), 148–184.
- (4) Jing, X. F.; Zou, D. L.; Meng, Q. L.; Zhang, W.; Zhang, F. J.; Feng, W.; Han, X. K. Fabrication and visible-light photochromism of

K

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

novel hybrid inorganic-organic film based on polyoxometalates and ethyl cellulose. *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *46*, 149–154.

(5) Yokoyama, Y. N. K.; Bléger, D.; Hecht, S. Strategies for Switching with Visible Light. *Photon-Working Switches*; Springer: Tokyo, 2017.

(6) Bureš, F. Fundamental aspects of property tuning in push-pull molecules. *RSC Adv.* **2014**, *4* (102), 58826–58851.

(7) (a) Ferreira, R.; Nilsson, J. R.; Solano, C.; Andreasson, J.; Grotli, M. Design, Synthesis and Inhibitory Activity of Photoswitchable RET Kinase Inhibitors. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1 DOI: 10.1038/srep09769. (b) Ma, X. C.; Zhou, J.; Wang, C. H.; Carter-Cooper, B.; Yang, F.; Larocque, E.; Fine, J.; Tsuji, G.; Chopra, G.; Lapidus, R. G.; Sintim, H. O. Identification of New FLT3 Inhibitors That Potently Inhibit AML Cell Lines via an Azo Click-It/Staple-It Approach. *ACS Med. Chem. Lett.* **2017**, *8* (5), 492–497.

(8) García-Amoros, J.; Castro, M. C. R.; Coelho, P.; Raposo, M. M. M.; Velasco, D. New heterocyclic systems to afford microsecond green-light isomerisable azo dyes and their use as fast molecular photochromic switches. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (97), 11427–11429.

(9) (a) Weston, C. E.; Richardson, R. D.; Haycock, P. R.; White, A. J. P.; Fuchter, M. J. Arylazopyrazoles: Azoheteroarene Photoswitches Offering Quantitative Isomerization and Long Thermal Half-Lives. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (34), 11878–11881. (b) Wang, Y. T.; Liu, X. Y.; Cui, G. L.; Fang, W. H.; Thiel, W. Photoisomerization of Arylazopyrazole Photoswitches: Stereospecific Excited-State Relaxation. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (45), 14009–14013. (c) Wendler, T.; Schutt, C.; Nather, C.; Herges, R. Photoswitchable Azoheterocycles via Coupling of Lithiated Imidazoles with Benzenediazonium Salts. *J. Org. Chem.* **2012**, *77* (7), 3284–3287.

(10) Travieso-Puente, R.; Budzak, S.; Chen, J.; Stacko, P.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Jacquemin, D.; Otten, E. Arylazoinadazole Photoswitches: Facile Synthesis and Functionalization via SNAr Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (9), 3328–3331.

(11) Ozkutuk, M.; Ipek, E.; Aydinler, B.; Mamas, S.; Seferoglu, Z. Synthesis, spectroscopic, thermal and electrochemical studies on thiazolyl azo based disperse dyes bearing coumarin. *J. Mol. Struct.* **2016**, *1108*, 521–532.

(12) Bártová, K.; Čechová, L.; Procházková, E.; Socha, O.; Janeba, Z.; Dračinský, M. Influence of intramolecular charge transfer and nuclear quantum effects on intramolecular hydrogen bonds in azopyrimidines. *J. Org. Chem.* **2017**, *82* (19), 10350–10359.

(13) (a) Masoud, M. S.; Khalil, E. A.; Ramadan, A. M.; Gohar, Y. M.; Sweylam, A. Spectral, electrical conductivity and biological activity properties of some new azopyrimidine derivatives and their complexes. *Spectrochim. Acta, Part A* **2007**, *67* (3–4), 669–677. (b) Das, S.; Chakraborty, I.; Chakravorty, A. Chemistry of azopyrimidine chelates of (ReO)-O-V, (ReOPPh₃)-O-III and (ReNAr)-N-V. *Polyhedron* **2003**, *22* (6), 901–907.

(14) Procházková, E.; Jansa, P.; Dračinský, M.; Holý, A.; Mertlíková-Kaiserová, H. Determination of the antioxidative activity of substituted 5-aminopyrimidines. *Free Radical Res.* **2012**, *46* (1), 61–67.

(15) (a) Seferoglu, Z.; Ertan, N. Synthesis, characterization and spectroscopic properties of some new phenylazo-6-aminouracil. *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 81–88. (b) Kwong, C. D.; Clark, J. L.; Fowler, A. T.; Geng, F.; Kezar, H. S.; Roychowdhury, A.; Reynolds, R. C.; Maddy, J. A.; Ananthan, S.; Secrist, J. A.; Shih, N. Y.; Piwinski, J. J.; Li, C.; Feld, B.; Huang, H. C.; Tong, X.; Njoroge, G.; Arasappan, A. Novel substituted pyrimidines as HCV replication (replicase) inhibitors. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22* (2), 1160–1164. (c) Al-Masoudi, N. A.; Marich, Y. A.; Al-Salihi, N. J.; Saeed, B. Synthesis and Modeling Study of Some Potential Pyrimidine Derivatives as HIV Inhibitors. *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2014**, *69* (8), 913–923. (d) Procházková, E.; Čechová, L.; Kind, J.; Janeba, Z.; Thiele, C. M.; Dračinský, M. Photoswitchable intramolecular hydrogen bonds in 5-phenylazopyrimidines revealed by in situ irradiation NMR spectroscopy. *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 492–498.

(16) (a) Reichardt, C. Vilsmeier-Haack-Arnold formylations of aliphatic substrates with N-chloromethylene-N,N-dimethylammonium salts. *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341* (7), 609–615. (b) Jansa, P.;

Holý, A.; Dračinský, M.; Kolman, V.; Janeba, Z.; Kostecka, P.; Kmoníčková, E.; Zidek, Z. 5-Substituted 2-amino-4,6-dihydroxypyrimidines and 2-amino-4,6-dichloropyrimidines: synthesis and inhibitory effects on immune-activated nitric oxide production. *Med. Chem. Res.* **2014**, *23* (10), 4482–4490.

(17) Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1809–1825.

(18) (a) Bleger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. o-Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (51), 20597–20600. (b) Knie, C.; Utecht, M.; Zhao, F. L.; Kulla, H.; Kovalenko, S.; Brouwer, A. M.; Saalfrank, P.; Hecht, S.; Bleger, D. ortho-Fluoroazobenzenes: Visible Light Switches with Very Long-Lived Z Isomers. *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20* (50), 16492–16501.

(19) García-Amoros, J.; Massed, W. A.; Nonell, S.; Velasco, D. Fast Isomerizing Methyl Iodide Azopyridinium Salts for Molecular Switches. *Org. Lett.* **2010**, *12* (15), 3514–3517.

(20) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, 1997.

(21) (a) Rau, H.; Luddecke, E. On the Rotation-Inversion Controversy on Photo-Isomerization of Azobenzenes - Experimental Proof of Inversion. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (6), 1616–1620.

(b) Lu, Y. C.; Diau, E. W. G.; Rau, H. Femtosecond fluorescence dynamics of rotation-restricted azobenzenophanes: new evidence on the mechanism of trans → cis photoisomerization of azobenzene. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (10), 2090–2099.

(22) (a) Casellas, J.; Bearpark, M. J.; Reguero, M. Excited-State Decay in the Photoisomerisation of Azobenzene: A New Balance between Mechanisms. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (19), 3068–3079.

(b) Corchado, J. C.; Sanchez, M. L.; Galvan, I. F.; Martin, M. E.; Munoz-Losa, A.; Barata-Morgado, R.; Aguilar, M. A. Theoretical Study of Solvent Effects on the Ground and Low-Lying Excited Free Energy Surfaces of a Push-Pull Substituted Azobenzene. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (43), 12518–12530. (c) Persico, M.; Granucci, G. An overview of nonadiabatic dynamics simulations methods, with focus on the direct approach versus the fitting of potential energy surfaces. *Theor. Chem. Acc.* **2014**, *133* (9), 1 DOI: 10.1007/s00214-014-1526-1.

(23) Conti, L.; Garavelli, M.; Orlandi, G. The different photoisomerization efficiency of azobenzene in the lowest nπ* and ππ* singlets: The role of a phantom state. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (15), 5216–5230.

(24) (a) Wang, Y. G.; Zhao, J. A.; Si, J. H.; Ye, P. X.; Fu, X. F.; Qiu, L.; Shen, Y. Q. Dynamic Studies of Degenerate 4-Wave-Mixing in an Azobenzene-Doped Polymer Film with an Optical Pump. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103* (13), 5357–5361. (b) Brzozowski, L.; Sargent, E. H. *Azobenzenes for Photonic Network Applications: Third-Order Nonlinear Optical Properties*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2001.

(25) (a) Heilemann, M.; Margeat, E.; Kasper, R.; Sauer, M.; Tinnefeld, P. Carbocyanine dyes as efficient reversible single-molecule optical switch. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (11), 3801–3806. (b) Ha, T.; Tinnefeld, P. Photophysics of Fluorescent Probes for Single-Molecule Biophysics and Super-Resolution Imaging. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 595–617. (c) Guo, L.; Gai, F. Simple Method to Enhance the Photostability of the Fluorescence Reporter R6G for Prolonged Single-Molecule Studies. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (29), 6164–6170.

(26) Kuimova, M. K.; Yahioglu, G.; Levitt, J. A.; Suhling, K. Molecular rotor measures viscosity of live cells via fluorescence lifetime imaging. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (21), 6672–6673.

(27) Tait, K. M.; Parkinson, J. A.; Bates, S. P.; Ebenezzer, W. J.; Jones, A. C. The novel use of NMR spectroscopy with in situ laser irradiation to study azo photoisomerisation. *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *154* (2–3), 179–188.

(28) (a) Sinnokrot, M. O.; Sherrill, C. D. Substituent effects in π-π interactions: Sandwich and T-shaped configurations. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (24), 7690–7697. (b) Zhang, L.; Liu, X. G.; Rao, W. F.; Li,

L

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

- J. F. Multilayer Dye Aggregation at Dye/TiO₂ Interface via pi center dot center dot center dot pi Stacking and Hydrogen Bond and Its Impact on Solar Cell Performance: A DFT Analysis. *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1 DOI: 10.1038/srep35893. (c) Tang, Z. X.; Johal, M. S.; Scudder, P.; Caculutan, N.; Magyar, R. J.; Tretiak, S.; Wang, H. L. Study of the non-covalent interactions in Langmuir-Blodgett films: An interplay between pi-pi and dipole-dipole interactions. *Thin Solid Films* **2007**, *516* (1), 58–66.
- (29) Kojima, M.; Takagi, T.; Karatsu, T. Concentration dependent photodimerization of azobenzenes in solution. *Chem. Lett.* **2000**, *6*, 686–687.
- (30) (a) Kind, J.; Kaltschnee, L.; Leyendecker, M.; Thiele, C. M. Distinction of trans-cis photoisomers with comparable optical properties in multiple-state photochromic systems - examining a molecule with three azobenzenes via in situ irradiation NMR spectroscopy. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (84), 12506–12509. (b) Wolff, C.; Kind, J.; Schenderlein, H.; Bartling, H.; Feldmeier, C.; Gschwind, R. M.; Biesalski, M.; Thiele, C. M. Studies of a photochromic model system using NMR with ex-situ and in-situ irradiation devices. *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54* (6), 485–491.
- (31) Krohm, F.; Kind, J.; Savka, R.; Alcaraz, J.; Herold, D.; Plenio, H.; Thiele, C. M.; Andrieu-Brunsen, A. Photochromic spiropyran- and spirooxazine-homopolymers in mesoporous thin films by surface initiated ROMP. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 4067.
- (32) Gaeva, E. B.; Pimienta, V.; Delbaere, S.; Metelitsa, A. V.; Voloshin, N. A.; Minkin, V. I.; Vermeersch, G.; Micheau, J. C. Spectral and kinetic properties of a red–blue pH-sensitive photochromic spirooxazine. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *191* (2–3), 114–121.
- (33) (a) Sinko, J. E.; Oh, B. I. The Bouguer-Lambert-Beer Absorption Law and Non-Planar Geometries. *AIP Conf. Proc.* **2011**, *1402* (1), 245–257. (b) Tournier, A.; Deglise, X.; Andre, J. C.; Niclaue, M. Industrial photochemistry I: measurement of the absorption profile of the light in a photochemical reactor. *J. Photochem.* **1982**, *18* (1), 47–56.
- (34) Crano, J. C.; Guglielmetti, R. J. *Organic Photochromic and Thermochemical Compounds*; Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- (35) Mauser, H.; Gauglitz, G. *Photokinetics: Theoretical Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Elsevier Science: Amsterdam, 1998; Vol. 36, p 554.
- (36) (a) Koeppe, B.; Tolstoy, P. M.; Guo, J.; Nibbering, E. T. J.; Elsaesser, T. Two-Dimensional UV–vis/NMR Correlation Spectroscopy: A Heterospectral Signal Assignment of Hydrogen-Bonded Complexes. *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2* (9), 1106–1110. (b) Tolstoy, P. M.; Koeppe, B.; Denisov, G. S.; Limbach, H.-H. Combined NMR and UV/Vis Spectroscopy in the Solution State: Study of the Geometries of Strong OHO Hydrogen Bonds of Phenols with Carboxylic Acids. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48* (31), 5745–5747.
- (37) Gáplovský, A.; Toma, S.; Donovalová, J. Reactors for simultaneous application of UV light and ultrasound on the reaction mixture and their modifications for kinetic studies. *J. Photochem. Photobiol., A* **2007**, *191* (2–3), 162–166.
- (38) C. Feldmeier, H. B.; E. Riedle, R. M. Gschwind, LED based NMR illumination device for mechanistic studies on photochemical reactions – Versatile and simple, yet surprisingly powerful. *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44.
- (39) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, non-covalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1–3), 215–241.
- (40) (a) Barone, V.; Cossi, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (11), 1995–2001. (b) Cossi, M.; Rega, N.; Scalmani, G.; Barone, V. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24* (6), 669–681.
- (41) Frisch, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, X.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, revision A.03; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2016.
- (42) (a) Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17* (1), 49–56. (b) Peng, C. S. H. B. Combining Synchronous Transit and Quasi-Newton Methods for Finding Transition States. *Isr. J. Chem.* **1994**, *33*, 449–454.

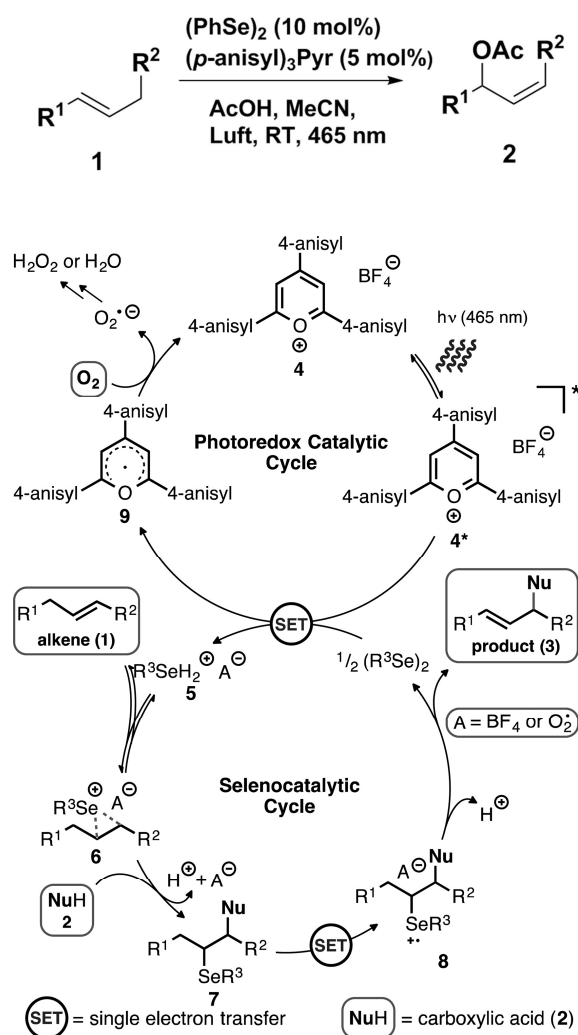
M

DOI: 10.1021/acs.joc.8b00569
J. Org. Chem. XXXX, XXX, XXX–XXX

Projekt E: Bestimmung der Reaktionsordnung der Laktonisierung in einer kooperativen Selenvermittelte photokatalytische Laktonisierung

E.1 Motivation

In der synthetischen organischen Chemie sind photokatalytische Prozesse von großem Interesse, da Reaktionen z.B. durch Belichtung mit Sonnenlicht durchgeführt werden können.^[65] Dies stellt einen energieeffizienten Weg zur Herstellung chemischer Verbindungen dar. Für eine Vielzahl organischer Reaktionen lassen sich photochemische (Alternativ)-Reaktionswege finden. Ortgies *et al.* beschrieben etwa, dass allylische Systeme **1** in Anwesenheit von Sauerstoff und Diphenyldiselenid photochemisch zu Allylestern **2** umgesetzt werden können (Schema 4-4 oben).^[277] Analoge thermische Reaktionen sind bekannt, gehen von voroxidierten Substanzen wie beispielsweise Allylalkoholen aus und müssen teilweise unter Verwendung starker Brønsted-Säuren oder bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, um die gewünschten Verbindungen zu erhalten.^[278-279] Bei der von Ortgies vorgestellten Reaktion greifen zwei katalytische Prozesse kooperativ ineinander, die

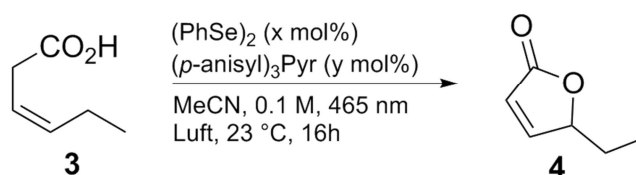


Schema 4-4: (oben) Photochemische selenvermittelte Synthese von Allylestern aus Alkenen. (unten) Mechanismus der kooperativen Selen-katalysierten oxidativen Veresterung von Alkenen. [Reproduziert aus ^[277] mit Genehmigung der American Chemical Society].

unter Sauerstoff-Stickstoff-Atmosphäre und Raumtemperatur ablaufen (Schema 4-4 unten). Es wird vermutet, dass der Farbstoff 2,4,6- Tris(4-methoxyphenyl)pyrylium-tetrafluoroborat durch die Belichtung mit blauem Licht angeregt wird und mit dem Diphenyldiselenid via Einzelelektronentransfer (*engl.: Single Elektron Transfer, SET*) zu einem reaktiven Aryl-Selen-Radikal Kation reagiert. Der reduzierte Farbstoff wird durch molekularen Sauerstoff oxidiert und damit regeneriert. Die Aryl-Selen-Spezies addiert an das vorliegende Alken und nach Angriff eines Nukleophils wird eine stabile Selenspezies erhalten. Ein erneuter *SET*, ausgehend von einem angeregten Farbstoffmolekül, induziert die Eliminierung des Selens, sodass das Produkt erhalten wird. Der Farbstoff selbst ist kommerziell erhältlich oder kann aus 4'-Methoxyacetophenon, 4-Methoxybenzaldehyd und Bortrifluoriddiethyletherat hergestellt werden.^[280] Die präsentierte Reaktion bietet somit einen eleganten Reaktionsweg ausgehend von Alkenen zu Allylestern bei sehr milden Reaktionsbedingungen.

E.2 Veröffentlichung: Untersuchung der Kinetik der Laktonisierung von Hex-3-ensäure mit der Methode der Anfangsgeschwindigkeiten

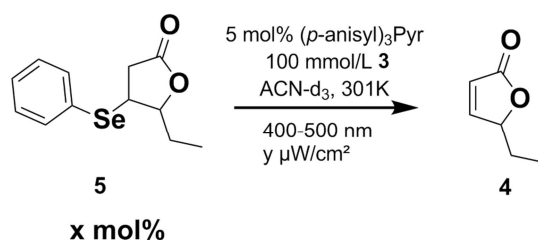
In einer Kooperation der Arbeitskreise Breder, Rehbein, Koszinowski und Thiele, wird die Anwendbarkeit auf Laktonisierungs-Reaktionen untersucht und weiterführende Experimente zur Aufklärung des zugrundeliegenden Mechanismus durchgeführt. Dabei wird die Rolle von molekularem Sauerstoff durch Markierungsexperimente tiefergehend untersucht. Durch massenspektrometrische Experimente (Gruppe Koszinowski) werden gebildete Selenintermediate nachgewiesen und die Messungen durch DFT Rechnungen (Gruppe Rehbein) ergänzt. In der federführenden Arbeitsgruppe Breder, wurde die Kinetik der Laktonisierung der Hex-3-ensäure **3** zum 5-Ethylfuranon **4** bei Belichtung (Schema 4-5) mittels *ex situ* ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde zunächst eine Akkumulation des Intermediats beobachtet, sodass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion die Umwandlung des Intermediats zum Produkt gelegen sein muss.



Schema 4-5: Photochemische selenvermittelte Laktonisierung von Hex-3-ensäure.

Um weiterführende Erkenntnisse über den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erhalten zu können, kann die Methode der Anfangsgeschwindigkeiten genutzt werden.^[39] Dabei werden die Reaktionsraten und deren Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktanden untersucht. Da solch eine Untersuchung der Umsetzung des zuvor isolierten Intermediates **5** mit dem *ex situ* Ansatz sehr (zeit) aufwendig ist und in der Breder Gruppe nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen geführt hat, bietet sich hier die Verwendung von NMR-Experimente mit *in situ* Belichtung an.

Diese Experimente werden bei einer konstanten Konzentration der Alkensäure und in Abwesenheit des Diphenyldiselenids durchgeführt. Dies bezweckt, dass nur die photochemische



Schema 4-6: Reaktionsschema der untersuchten Reaktion der intermediären Selenspezies unter Belichtung mit blauem Licht (400 bis 500 nm).

Reaktion des Intermediates **5** mit dem angeregten Farbstoff erfasst wird und nicht die, scheinbar bevorzugte, Reaktion des Diphenyldiselenids zum Intermediat **5**. In den Experimenten variiere ich entweder die initiale Konzentration des Intermediates **5** (2,5; 5; 10 und 20 mol% bei einer Lichtleistung von $1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) oder die Lichtintensität ($1900 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ und ca. $4200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ jeweils bei initialen Konzentrationen von 5 und 10 mol% des Intermediats **5**). Für jede dieser Konzentrationen wurden drei ^1H -NMR-Spektrenserien jeweils über einen Zeitraum von 30 bis 120 Minuten (Umsatz 0,5 bis 2,5 % bezogen auf das Alken **3**) mit einer zeitlichen Auflösung von einem Spektrum pro Minuten aufgenommen. Aus den so erhaltenen Konzentrations-Zeit-Profilen können die Bildungsrate des Laktone **4** erhalten werden. Aus den Bildungsrate der Konzentrations- bzw. Belichtungsreihen kann dann die Reaktionsordnung in Bezug auf das Intermediat bzw. auf den angeregten Farbstoff bestimmt werden.

Für die Variation der Lichtintensität wird bei doppelter Lichtintensität eine Verdoppelung der Reaktionsrate gefunden. Daher wird davon ausgegangen, dass der entsprechende *SET* zwischen angeregtem Farbstoff und dem Intermediat erster Ordnung ist.

Bei der Variation der initialen Konzentration des Intermediates wird, im Gegensatz zur ursprünglichen Vermutung, keine Reaktion erster Ordnung gefunden. Bei Verdoppelung der initialen Konzentration wird zwar eine Erhöhung der Reaktionsrate beobachtet, diese ist aber nur ca. 50 % höher als bei halber initialer Konzentration. Es liegt demnach eine gebrochene Ordnung kleiner eins vor. Daraus lässt sich schließen, dass die Reaktion des Intermediats **5** zum Furanon **4** keine Elementarreaktion darstellt. Es wird vermutet, dass die radikal-kationische Spezies, die durch den *SET* entsteht entweder zum Produkt fragmentieren oder zwei aktivierte Intermediat-Moleküle zu einem Diselen-Dikation dimerisieren und anschließend zwei Furanon-Molekülen aus dem Dikation eliminieren, sodass das Diphenyldiselenid erhalten wird. Die Ergebnisse aus der *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente sind mit letzterem Vorschlag besser vereinbar. Die Bildung des Produktes **4** über diesen Dimerisierungsmechanismus wird auch von den massenspektrometrischen Experimenten aus der Gruppe Koszinowski gestützt, in denen Hinweise für Diselen-Dikationen erhalten werden konnten.

Eine Zuordnung der beobachteten NMR Signale, sowie weitergehende Untersuchungen und Spektren sind in der SI auf Seite S58 bis S72 im elektronischen Material oder unter DOI: [10.1021/acscatal.7b02729](https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02729) einzusehen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels sind veröffentlicht in *ACS Catal.* und reproduziert aus :

S. Ortgies, R. Rieger, K. Rode, K. Koszinowski, J. Kind, C. M. Thiele, J. Rehbein, A. Breder, „Mechanistic and Synthetic Investigations on the Dual Selenium- π -Acid/Photoredox Catalysis in the Context of the Aerobic Dehydrogenative Lactonization of Alkenoic Acids”, *ACS Catal.* **2017**, 7, 7578-7586.

Copyright (2017) American Chemical Society.

Die *Electronic Supplementary Information* ist nicht vollständig abgedruckt und wird im elektronischen Material zu Verfügung gestellt.

Mechanistic and Synthetic Investigations on the Dual Selenium- π -Acid/Photoredox Catalysis in the Context of the Aerobic Dehydrogenative Lactonization of Alkenoic Acids

Stefan Ortgies,[†] Rene Rieger,[†] Katharina Rode,[†] Konrad Koszinowski,[†] Jonas Kind,[‡] Christina M. Thiele,[‡] Julia Rehbein,[§] and Alexander Breder^{*,†}

[†]Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität, Tammannstrasse 2, 37077 Göttingen, Germany

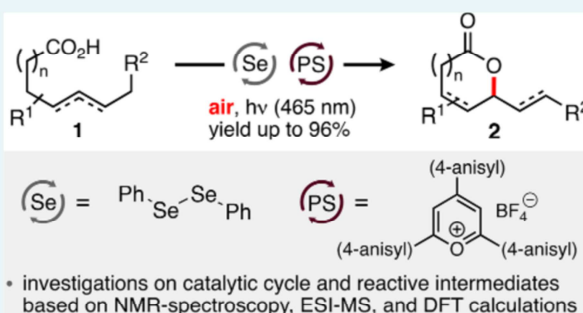
[‡]Clemens-Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Strasse 16, 64287 Darmstadt, Germany

[§]Organische Chemie, Universität Hamburg, Martin-Luther-King-Platz 6, 20146 Hamburg, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: The aerobic dehydrogenative lactonization of alkenoic acids facilitated by a cooperative nonmetallic catalyst pair is reported. The title procedure relies on the adjusted interplay of a photoredox and a selenium- π -acid catalyst, which allows for the regiocontrolled construction of five- and six-membered lactone rings in yields of up to 96%. Notable features of this method are pronounced efficiency and practicality, good functional group tolerance, and high sustainability, since ambient air and visible light are adequate for the clean conversion of alkenoic acids into their respective lactones. The title method has been used as a case study to elucidate the general mechanistic aspects of the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis. On the basis of NMR spectroscopic, mass spectrometric, and computational investigations, a more detailed picture of the catalytic cycle is drawn and the potential role of trimeric selenonium cations as catalytically relevant species is discussed.

KEYWORDS: π -acid catalysis, selenium, alkenoic acids, oxidation, reaction mechanism



INTRODUCTION

The utilization of molecular oxygen as a terminal oxidant in catalytic transformations is playing an increasingly important role in modern chemical research.¹ Throughout the last two decades, the most far-reaching progress in the context of catalytic redox functionalizations in which oxygen serves solely as an oxidant without incorporating any of its O atoms into the products—hereafter termed abiotic oxidase reactions—has been achieved with transition-metal catalysts.^{1,2} In particular, Pd and Cu complexes have experienced widespread application in a broad panoply of O₂-reliant, oxidative methodologies, such as alkene functionalizations, amine and alcohol oxidations, and dehydrogenative coupling reactions of arenes.^{1,3} Although sporadic exceptions have been documented in the literature,⁴ the majority of abiotic oxidase protocols operate at high oxygen concentrations (e.g., neat O₂ atmosphere). In certain cases it has been even shown that the use of air as an oxidant instead of neat O₂ leads to significantly diminished product yields.⁵ Thus, the design of new abiotic oxidase catalysis regimes that efficiently operate under a gas atmosphere with reduced oxygen concentrations (≤ 21 vol %) are highly sought after.⁶ Recently, we have disclosed the first selenium- π -acid/photoredox catalysis

protocol that operates with air as a terminal and gratuitous oxidant.^{8,9} This procedure was realized by the cooperative interplay of a diselenane and a photoredox catalyst and allowed for the oxidative coupling of alkenes with a broad variety of carboxylic acids under aerial conditions. Cognate selenium- π -acid catalysis methods have so far exclusively involved the use of customary oxidants, such as iodine(III) reagents,¹⁰ N-haloimides,¹¹ and N-fluorobenzenesulfonimide (NFSI).¹² On the basis of our initial results, we became interested in two main questions. (a) How does the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis regime proceed mechanistically? (b) Is it possible to efficiently implement this catalysis manifold in the dehydrogenative aerial cyclization of simple alkenoic acids as a new means to construct lactone architectures?^{11,12a,13,14} Such an approach would elegantly combine the redox-economical¹⁵ advantages of traditional oxidative lactonization reactions with the nonpolluting chemical profile of air as a terminal oxidant (Scheme 1). As a result of these considerations, we report herein the first

Received: August 12, 2017

Revised: September 17, 2017

Published: October 4, 2017



ACS Publications

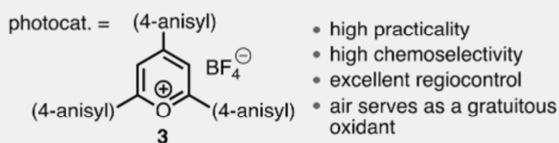
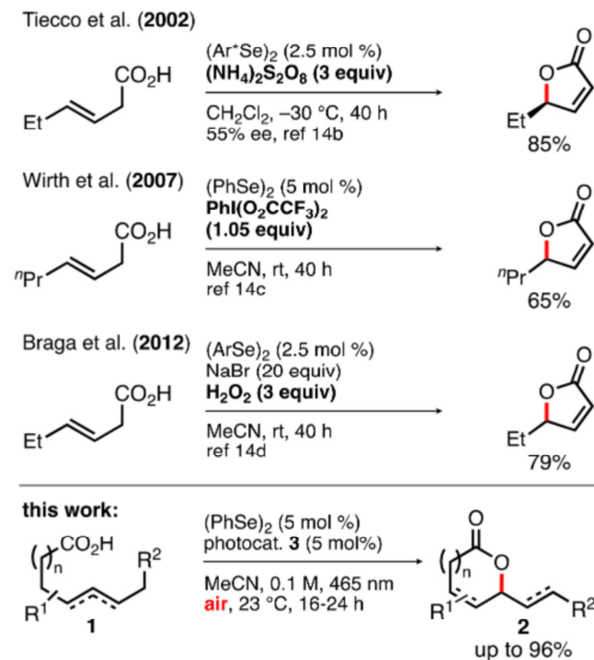
© 2017 American Chemical Society

7578

DOI: 10.1021/acscatal.7b02729
ACS Catal. 2017, 7, 7578–7586

Scheme 1. Selenium-Catalyzed Oxidative Lactonizations of Alkenoic Acids Facilitated by Classical Oxidants (Previous Work) and Air (This Work)

previous work:



selenium- π -acid catalyzed dehydrogenative lactonization protocol under aerial conditions enabled by a photoactive pyrylium catalyst in the context of mechanistic and computational investigations to elucidate the operative catalytic cycle.

RESULTS AND DISCUSSION

Our investigations commenced with the identification of optimal reaction conditions for the desired oxidative ring closure. In previous studies,⁸ we have demonstrated that 2,4,6-tris(4-methoxyphenyl)pyrylium tetrafluoroborate (**3**) is particularly suitable as a cocatalyst for oxidative esterification reactions of alkenes due to its proper excited state redox potential of +1.74 V vs SCE in MeCN.^{7,16} Such a value is just high enough to allow for the oxidation of electron-neutral diaryl diselenes (e.g., (PhSe)₂; $E_{1/2}^{\text{red}} = +1.35$ V vs SCE in MeCN)¹⁷ by pyrylium salt **3** under photocatalytic conditions but at the same time low enough to leave electron-neutral, nonconjugated alkenes ($E_{1/2}^{\text{red}} \geq +1.80$ V vs SCE in MeCN) unaffected.¹⁸ Thus, in initial experiments (*E*)-hex-3-enoic acid (**1a**) was used as a test substrate to identify appropriate reaction parameters for its direct conversion into 5-ethylbutenolide (**2a**) (Table 1). Initially, acid **1a** was exposed to 10 mol % of (PhSe)₂ and 5 mol % of pyrylium salt **3** in various solvents (0.1 M) at room temperature under an atmosphere of air and irradiation at 465 nm (entries 1–5). When the reaction was performed in ethereal solvents, such as 1,4-dioxane and THF (entries 1 and 2), formation of product **2a** occurred in 0 and less than 5%

Table 1. Optimization of the Se-Catalyzed C(sp²)-H Lactonization^a

entry	loading x/y	solvent	atmosphere	yield (%)
1	10/5	1,4-dioxane	air	0
2	10/5	THF	air	>5
3	10/5	acetone	air	63
4	10/5	DCE	air	95
5	10/5	MeCN	air	>95
6	5/5	MeCN	air	>95
7	4/5	MeCN	air	80
8	3/5	MeCN	air	50
9	5/2.5	MeCN	air	64
10	5/0.3	MeCN	air	52
11	0/5	MeCN	air	0
12	5/0	MeCN	air	0
13	5/5 ^b	MeCN	air	0
14	5/5	MeCN	argon	<5

^aYields were determined by ¹H NMR spectroscopy using 1,3,5-trimethoxybenzene or 1,4-dimethoxybenzene as an internal standard. DCE = 1,2-dichloroethane. ^bReaction was performed in the dark.

yields, respectively. We rationalized this outcome with an insufficient solubility of photocatalyst **3** in these solvents. Changing to acetone as a reaction solvent resulted in a markedly improved yield of 63% (entry 3). Even better results were obtained when dichloroethane (95%, entry 4) and MeCN (>95%, entry 5) were used as solvents. Subsequently, we investigated the effect of reduced catalyst loadings (entries 6–12). In this series of experiments, we found that the loading of (PhSe)₂ could be lowered to 5 mol % while still maintaining full conversion of substrate **1a** (entry 6). Smaller amounts of the diselenane catalyst led to incomplete conversions (entries 7 and 8). A similar detrimental effect on the yield was observed when loadings of less than 5 mol % of pyrylium salt **3** were applied (entries 9 and 10). In the absence of either catalyst no product formation was observed (entries 11 and 12). Furthermore, no or insignificant turnover was recorded when the title transformation was attempted in the dark or under an atmosphere of argon instead of air (entries 13 and 14). These preliminary findings clearly indicate that the reaction mechanism is most likely of cooperative nature and that air serves as an indispensable reagent in these transformations. Upon identification of optimal reaction conditions (cf. Table 1, entry 6), our investigations continued with the exploration of the scope and limitations of the title procedure (Tables 2 and 3). In the first part of this endeavor a series of β - and γ -alkenoic acids **1a–o**, possessing di- and trisubstituted olefin entities, was converted into the corresponding set of (dihydro)furanones **2a–o** via 5-*endo*- and 5-*exo*-trig cyclization, respectively (Table 2). Lactones containing *n*-alkyl side chains in the 5-position of the furanone core were obtained in yields ranging between 66 and 90% (entries 1–4). Products possessing benzylic substituents in the same position were isolated in 51–67% yield (entries 5–7). A useful feature of this cooperative selenium- π -acid/photoredox catalysis protocol is its pronounced tolerance of protic functional groups, such as an additional carboxylic acid entity (entry 8, 96% yield) or a tertiary alcohol (entry 9, 67% yield).

Table 2. Scope of the Aerial Oxidative Lactonization of β (in Red)- and γ -Alkenoic Acids (in Blue) **1a–o Through 5-*endo*-trig (in Red) and 5-*exo*-trig Cyclizations (in Blue), Respectively^a**

Entry	Product	Entry	Product	Entry	Product
1		6		11	
2		7		12	
3		8		13	
4		9		14	
5		10		15	

^aReaction conditions (unless indicated otherwise): alkenoic acid (1.0 mmol), (PhSe)₂ (5 mol %), pyrylium salt **3** (5 mol %), MeCN (0.1 M), 16–24 h. Yields correspond to isolated products. ^bCatalyst loading (PhSe)₂ (10 mol %), reaction time 72 h. ^cReaction time 40 h.

In the case of substrates with an alkene moiety surrounded by a sterically demanding periphery, we observed mixed results in terms of isolated yield. While lactone **2l** (R¹ = *i*-Pr) was obtained in a yield of 73% (entry 12), its phenyl-substituted analogue **2m** was obtained in a significantly lowered yield of only 32% (entry 13). This finding is congruent with an observation we had made in a previous study on intermolecular oxidative esterifications,⁸ in which the nonaromatic C–C double bond of a styrene unit was found to be less reactive than regular alkenes. The effect of sterics was even more dominant in the case of a trisubstituted olefin (entry 14). Conversion of substrate **1n** required an increased loading of the selenium catalyst (10 mol %) and an extended reaction time of 72 h in order to reach an isolated yield of 43%. Formation of bicyclic lactone **2o** was accomplished in the course of 40 h with a moderate yield of 40% (entry 12). Next, we investigated the synthesis of six-membered lactones **2p–y** derived from the corresponding

Table 3. Scope of the Aerial Oxidative Lactonization of δ - and ϵ -Alkenoic Acids **1p–z through 6- and 7-*exo*-trig Cyclizations, Respectively^a**

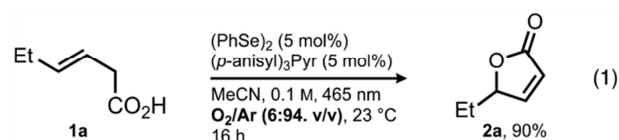
Entry	Product	Entry	Product	Entry	Product
1		5		9	
2		6		10	
3		7		11	
4		8			

^aReaction conditions: alkenoic acids (1.0 mmol), (PhSe)₂ (5 mol %), pyrylium salt **3** (5 mol %), MeCN (0.1 M), 16–24 h. Yields correspond to isolated products.

δ , ϵ -unsaturated carboxylic acids **1p–y** via 6-*exo*-trig cyclization (Table 3). Both simple hydrocarbon residues and functionalized alkyl groups generally led to reasonable or good yields ranging from 69 to 78% (entries 1–3). As was observed in the experiments summarized in Table 2, the title method tolerates substrates possessing protic (entry 2, 71%) or acid-labile (entry 3, 78%) functional groups, thus demonstrating the mildness of the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis. Alkenoic acids containing substituted aromatic entities, such as 4-fluoro, 4-cyano, 4-trifluoromethyl, and 4-*tert*-butylphenyl groups, generally led to good isolated yields of the respective lactones **2t–w** (entries 5–8, 73–83%). The sterically more demanding 1-naphthyl group of alkenoic acid **1x** led to a slightly diminished yield of 57% (entry 9). The detrimental effect of steric encumbrance was even more pronounced when acid **1y** was subjected to the title conditions (entry 10). The resulting lactone **2y**, which possesses a trisubstituted C–C double bond, was isolated in merely 33% yield. Finally, we wanted to determine whether cyclizations leading to ring sizes larger than six chain members are feasible via the title procedure. Therefore, we subjected petroselinic acid (**1z**) to the standard reaction conditions. However, the corresponding oxepan-2-one derivative **2z** was isolated only in trace amounts (entry 11, 5%).

An important aspect associated with the use of either air or pure O₂ as a reagent in abiotic oxidase reactions is the potential hazard of spontaneous solvent combustion caused by molecular oxygen in medium to high concentrations (21–100 vol %).

As was recently demonstrated by Stahl and co-workers,⁶ such risks can be eliminated if the corresponding abiotic oxidase reactions are performed at oxygen concentrations below solvent-dependent threshold levels (i.e., LOC values; LOC = limiting oxygen concentration). Thus, we wanted to evaluate whether the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis will still lead to useful results when it is conducted at very low oxygen concentrations. Therefore, we subjected alkenoic acid **1a** to the standard title procedure using an atmosphere of 6 vol % of O₂ in argon (eq 1). Under these modified conditions, lactone **2a**



was isolated in 90% yield after 16 h. This result clearly demonstrates that our Se-reliant abiotic oxidase catalysis regime performs potently in the dehydrogenative cyclization of alkenoic acids even at very low O₂ concentrations.

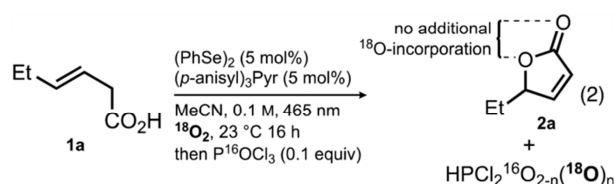
Mechanistic Investigations: The Role of O₂. Due to the efficiency and robustness of the oxidative lactonization of alkenoic acids, we decided to use this title procedure as a representative case study to investigate the general mechanistic features of the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis. At the outset of this endeavor, we wanted to determine whether oxygen serves as a two- or four-electron acceptor. In the former case, H₂O₂ would be formed in stoichiometric quantities, while in the latter case, 1 equiv of H₂O would be generated as a byproduct. Consequently, we initially performed qualitative peroxide tests of several reaction solutions at various stages of reaction progress. At no instance were we able to detect any quantities of H₂O₂.¹⁹ Therefore, the reaction mixture was analyzed by ESI mass spectrometry for the detection of water that had unambiguously arisen from O₂. Since H₂O itself is difficult to detect by mass spectrometry, we had to devise an indirect proof for the formation of water. Consequently, we initially added 1 equiv of H₂¹⁸O to solutions of different acid chlorides in order to test whether they could be readily converted into the corresponding ¹⁸O-labeled acids. To this end, POCl₃ proved to be very suitable and smoothly underwent monohydrolysis to give HPO(¹⁸O)Cl₂ under both argon and ¹⁶O₂ atmospheres (Table 4, entries 1 and 2, respectively).

Table 4. ¹⁸O Incorporation (%) upon Hydrolysis of POCl₃ in CH₃CN^{a,b}

entry	conditions	¹⁸ O incorp [P] [−]	¹⁸ O incorp [P] ₂ H [−]	av ¹⁸ O incorp
1	H ₂ ¹⁸ O/Ar	94	94	94
2	H ₂ ¹⁸ O/ ¹⁶ O ₂	84	84	84
3	1a , Ph ₂ Se ₂ , 3 ⁺ , 465 nm/ ¹⁸ O ₂	72	73	73

^aDetermined by ESI mass spectrometry. ^b[P] = PO(¹⁸O)Cl₂.

With negative ion mode ESI mass spectrometry the resulting anions PO(¹⁸O)Cl₂[−] and (PO(¹⁸O)Cl₂)₂H[−] were detected, which showed the predominant incorporation of the ¹⁸O label.²⁰ Subsequently, hex-3-enoic acid (**1a**) was oxidatively lactonized under standard conditions using an ¹⁸O₂ atmosphere (Table 4, entry 3; eq 2). Upon completion of the reaction and treatment of the crude mixture with 0.1 equiv of POCl₃, mass spectrometric analysis of the resulting solution revealed two key findings. (a) The proposed formation of water could be verified



by the detection of an ¹⁸O-labeled dichlorophosphate anion (Table 4, entry 3), which we believe is derived from its conjugated acid. (b) No ¹⁸O incorporation was recorded for the lactone product **2a**, thus suggesting that the dual selenium- π -acid/photoredox catalysis regime generally emulates the reactivity profile of oxidases and not that of oxygenases (i.e., incorporation of at least one O₂-derived oxygen atom into the product). In combination with the fact that no H₂O₂ was detected at any instance throughout the reaction, it stands to reason that molecular oxygen serves as a four-electron acceptor in this dual catalytic manifold. It remains unclear at this point, however, whether H₂O₂ is formed in very small quantities and directly reduced to water within the catalytic cycle or whether an off-cycle disproportionation of transiently formed hydrogen superoxide (HO₂) is taking place.²¹

Analysis of Reaction Intermediates and the Kinetic Profile. On the basis of interval irradiation experiments previously performed in our group, we hypothesized that the selenium- π -acid catalysis presumably does not proceed via a radical chain mechanism.^{8a} To substantiate this conjecture, we determined the quantum yield of the title reaction by chemical actinometry.²² As a result of these experiments, a quantum yield of 14% was recorded, an outcome that is congruent with our initial postulate that a long-lived radical chain mechanism is most likely not operative.

In the next step, the kinetic profiles of substrate **1a** (blue circles), product **2a** (black circles), and selenolactonization intermediate **4a** (green circles) were monitored by ¹H NMR spectroscopy by drawing samples from the reaction mixture at the respective time points (Figure 1).²³ Under standard conditions (cf. Table 2), an initiation phase (approximately 90 min) for the formation of lactone **2a** was observed, while the dislane catalyst and alkenoic acid **1a** were rapidly converted into intermediate **4a** until the former was fully consumed. Furthermore, the rate of product formation reached its maximum at the point when the concentration of the dislane approached 0 M (180 min), whereas the rate of substrate consumption virtually remained invariant until 90% of conversion (480 min). In order to find a plausible explanation for the observed initiation phase, a series of control experiments was performed (Table 5). In the first experiment, selenolactone **4a** was exposed to 5 mol % of both pyrylium salt **3** and (PhSe)₂. Under these conditions, no product formation was recorded in the course of 16 h (entry 1). An equal outcome was observed when the same transformation was attempted in the absence of photocatalyst **3** (entry 2). However, selenolactonization intermediate **4a** was readily converted into product **2a** (74%) in the sole presence of photocatalyst **3** (entry 3). Furthermore, when compound **4a** was used in substoichiometric amounts (10 mol %) relative to alkenoic acid **1a** and in the presence of 5 mol % of pyrylium salt **3** (entry 4), an overall yield of 89% was achieved. The combination of these findings strongly suggests that (PhSe)₂ exerts a pronounced inhibitory effect on the conversion of intermediate **4a** into product **2a**. A plausible rationale for this adverse influence of (PhSe)₂ could be a higher

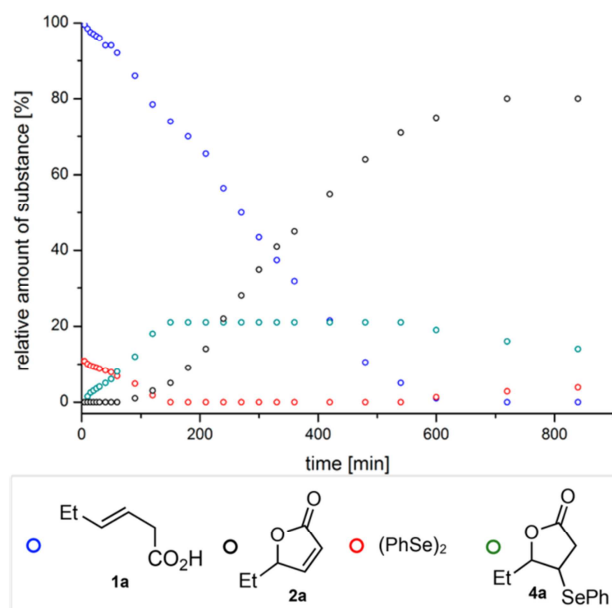


Figure 1. Kinetic profiles of hex-3-enoic acid (**1a**), (**PhSe**)₂, selenenylated lactone **4a**, and product **2a**. Data points were measured with ¹H NMR spectroscopy of samples drawn from the reaction mixture at the respective time points.

Table 5. Mechanistic Control Experiments To Determine the Catalytic Function of Intermediate **4a^a**

$(\text{PhSe})_2$ (x mol %) photocat. 3 (y mol %) alkenoic acid 1a (z equiv) MeCN, 0.1 M, 465 nm, air 23 °C, 16 h				
entry	(PhSe) ₂ (mol %)	photocat. 3 (mol %)	acid 1a (equiv)	yield (%)
1	5	5	0	0
2	5	0	0	0
3	0	5	0	74
4 ^b	0	5	10	89

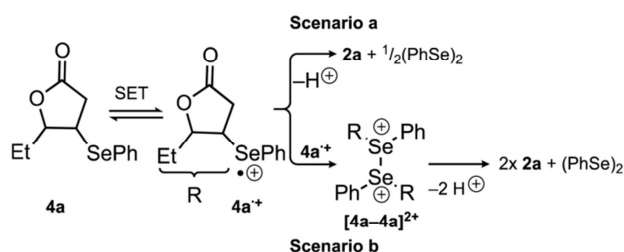
^aAll control experiments were performed on a 1 mmol scale. Yields refer to isolated compounds. ^bAlkenoic acid **1a** was used as the limiting reagent (1 mmol), and lactone **4a** was used in 10 mol %. The denoted yield refers to the maximally achievable amount of product (i.e., 1.1 mmol).

rate of single-electron transfer between excited pyrylium salt **3** and the diselenane in comparison with the cognate SET process between catalyst **3** and intermediate **4a**. Moreover, the reaction outcome depicted in Table 5, entry 4, corroborates the hypothesis that compound **4a** serves as an integral constituent of the operative catalytic cycle.

From the kinetic profile depicted in Figure 1 we furthermore concluded that the rate-determining step must take place after the formation of intermediate **4a** due to its accumulation at the beginning of the reaction. Consequently, its generation must occur very rapidly from a selenenylating source in low concentrations (either (PhSe)₂ or alternative selenium intermediates not visible by ¹H NMR). Initial-rate experiments executed with in situ irradiation NMR²⁴ under conditions analogous to those described in Table 5 (entry 4) were used to investigate the rate dependence of the concentration of intermediate **4a** and the light intensity.²⁵ Accordingly, the initial concentration of **4a** was

varied between 2.5 and 20 mol % at a constant light intensity of 1900 μW/cm². The rate dependence of species **4a** was determined to be 0.63 ± 0.01 . Similarly, variation of the light intensity from 1900 to 4223 μW/cm² at a constant concentration of compound **4a** revealed a rate order of approximately 1. Furthermore, no significant decrease of the relative ¹H NMR signal intensities of photocatalyst **3** could be detected during irradiation. This observation supports the hypothesis that the regeneration of photocatalyst **3** by oxygen occurs rapidly enough to avoid the accumulation of the reduced form of catalyst **3** to detectable quantities. From the sum of these findings we conclude that both intermediate **4a** and photocatalyst **3** are involved in the rate-limiting step. This scenario can be rationalized by a mechanism in which a slow SET between intermediate **4a** and photocatalyst **3** is followed by a fast fragmentation of the resulting radical cation **4a**⁺ to eventually result in the formation of product **2a** (Scheme 2). At this point, it was

Scheme 2. Mechanistic Hypotheses on the Conversion of Intermediate **4a into Product **2a** through Direct Elimination (Scenario a) or a Radical Recombination Mechanism (Scenario b)**



not clear from the NMR experiments whether the proposed fragmentation would occur spontaneously via deprotodeselenylation of **4a**⁺ to give product **2a** and PhSe (Scheme 2, scenario a) or through dimerization of **4a**⁺ to transiently give dication [**4a-4a**]²⁺ followed by sequential elimination and formation of product **2a** and (PhSe)₂ (scenario b).²⁶

To find reliable evidence for either of the two proposed scenarios, we devised experimental conditions that would allow for the direct detection of cationic intermediates resulting from a single-electron oxidation of selenides of type **4** by mass spectrometry. More specifically, we used selenenylated lactone **4a**^(o-anisyl)²⁷ as our model substrate and treated it with nitrosyl tetrafluoroborate, which served as a single-electron oxidant to emulate the role of the photocatalyst. Solutions of these two reactants were subsequently analyzed by ESI-MS (Figure 2). In these experiments, we were able to detect the cationic diselenonium species **Ib** and **II**. We speculate that cation **Ib** is derived from the reaction of dication **Ia** (i.e., the analogue of [**4a-4a**]²⁺; Scheme 2) with residual water present in the sample or the mass spectrometer. Collision-induced dissociation of mass-selected species **Ib** revealed that this cation fragments to directly give cation **II** by loss of 1 equiv of product **2a** and water. Although these results do not disprove the possibility of a direct elimination of PhSe from intermediate **4a**⁺ (scenario a), they strongly suggest that the formation of dication **Ia** followed by sequential elimination of 2 equiv of product **2a** under regular catalytic conditions is a feasible process. Thus, the detected intermediates **Ib** and **II** are in full agreement with our mechanistic hypothesis b depicted in Scheme 2. Moreover, we detected a trimeric selenonium ion [(o-anisyl-Se)₃]⁺ (Figure 2).

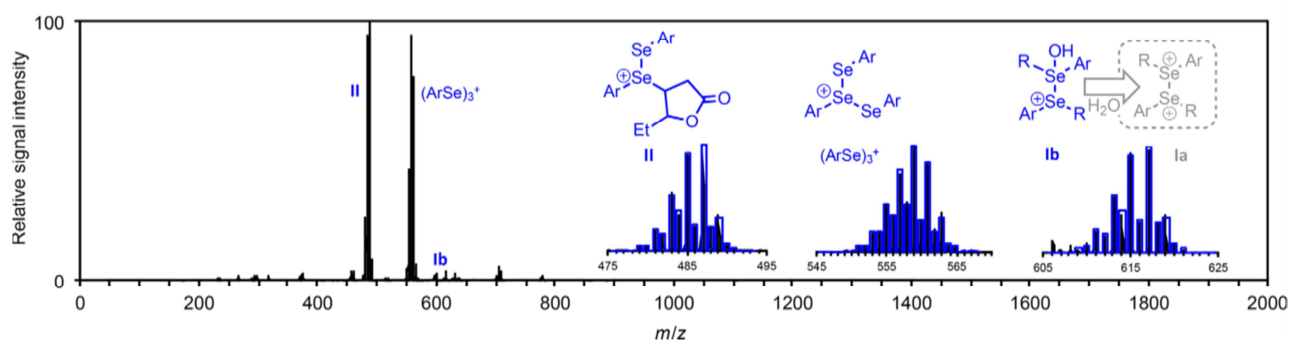
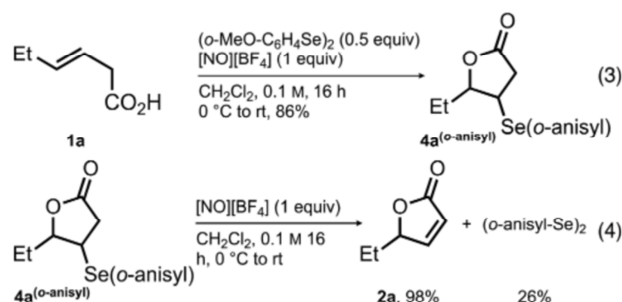


Figure 2. Positive ion mode ESI mass spectrum of the products formed upon the reaction of the lactonization intermediate **4a**^(o-anisyl) (10 mM) with [NO][BF₄] in dichloromethane (Ar = *o*-anisyl, R = 5-ethyltetrahydrofuran-2-on-4-yl). The insets show the measured (black) and simulated (blue) isotope patterns of the observed ions.

We surmised that this species is derived from the oxidation of the neutral diselane (*o*-anisyl-Se)₂. The formation of structurally related trimeric organochalcogen cations by means of single-electron oxidations of disulfides and diselenanes had been reported previously, inter alia, by Geiger et al. and Laitinen et al, respectively.^{28,29} To further substantiate our hypothesis that a similar process is operative in our case as well, we added [NO][BF₄] to a solution of (*o*-anisyl-Se)₂ in dichloromethane and analyzed the reaction mixture by ESI-MS. Under these conditions, we again detected the same trimeric cation [(*o*-anisyl-Se)₃]⁺ along with other oligomeric selenonium species. These findings are in good accordance with literature reports on the tendency of selenium species to form cationic chains and rings.³⁰ In conclusion, the results of these ESI-MS experiments suggest that (a) diselenanes are most likely regenerated under oxidative conditions from intermediates of type **4**, potentially through the mechanism illustrated in Scheme 2 (scenario b), and (b) triselenonium species (ArSe)₃⁺ and related polyselenonium cations may likely be operative intermediates in the catalytic cycle. It is important to point out that, in contrast to sporadic reports on olefin functionalizations mediated by trisulfonium cations [(ArS)₃]⁺,^{28,31} cognate triselenonium cations have so far not been generally considered as catalytically active intermediates in analogous SET oxidation processes on the basis of experimental results but rather the corresponding monomeric selenonium electrophiles (RSeY).^{9a,42}

To validate the hypothesis that triselenonium cations may lead to the very same intermediates and products that were observed under photocatalytic conditions (i.e., intermediates **4** and products **2**; cf. Figure 1), we performed two independent stoichiometric control experiments in which first hex-3-enoic acid (**1a**) was reacted with 0.5 equiv of (*o*-anisyl-Se)₂ and 1.0 equiv of [NO][BF₄] as the terminal oxidant (eq 3). As a result, lactone **4a**^(o-anisyl) was obtained in an isolated yield of 86%. In a second experiment, lactone **4a**^(o-anisyl) was again

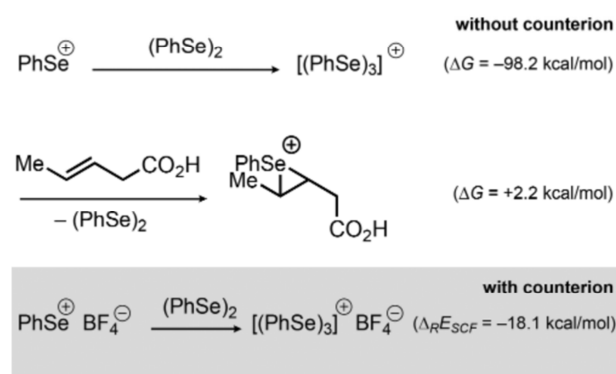


exposed to [NO][BF₄] under otherwise unaltered conditions, which led to the clean formation of product **2a** and (*o*-anisyl-Se)₂ in 98 and 26% yields, respectively (eq 4). These results firmly indicate that conditions under which triselenonium cations are formed lead to the same set of intermediates and products that was formed in the case of the photocatalytic reaction. It therefore stands to reason that the photocatalytic process may also proceed through the intermediacy of trimeric selenonium cations, although further experimentation will be needed to fully confirm or confute this hypothesis.

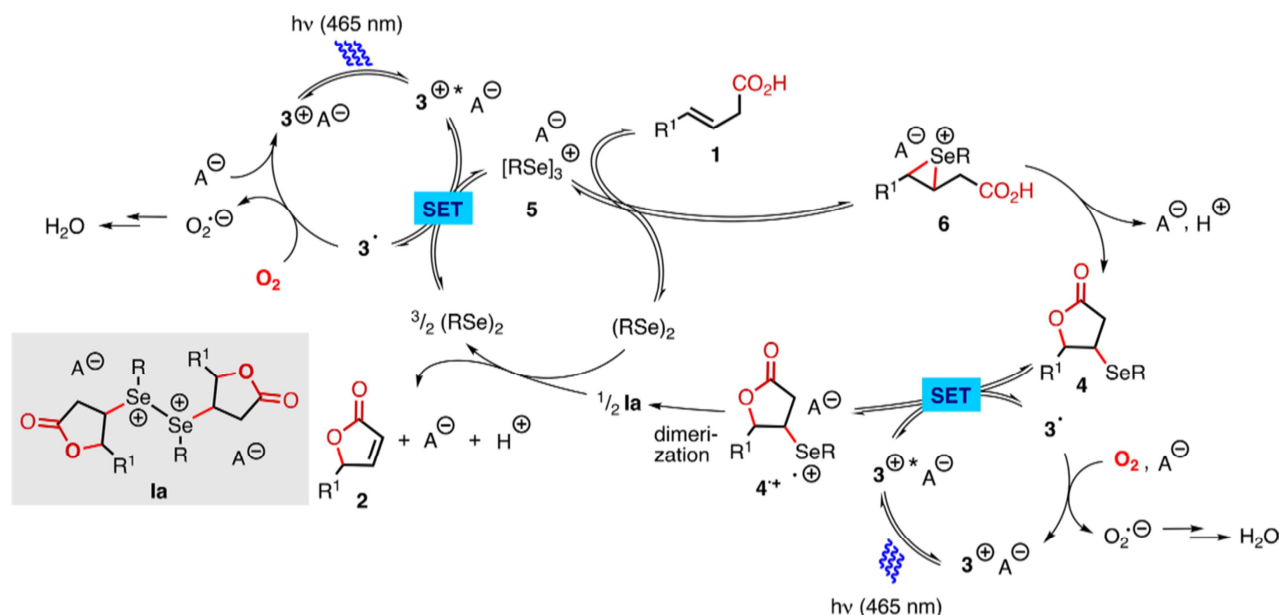
In order to find theoretical arguments that may support the existence of triselenonium ions, we compared the relative stabilities of the monomeric selenonium cation (PhSe⁺) and its trimeric analogue (Ph₃Se₃⁺) by computational methods. In so doing, we wanted to estimate whether one of these species is energetically strongly favored and thus more likely to be formed and involved in the catalytic cycle. Computations were run with the Gaussian 09.D01 suite of programs³² using the M06-2X/6-311+G** level of theory.^{33,34} As can be taken from Scheme 3 (top), the monomeric selenonium cation is 98.2 kcal/mol higher in energy in comparison with its trimeric analogue.

The same trend was observed when we compared the energies of the cationic Se species in the presence of a BF₄[−] counterion ($\Delta_R E_{\text{SCF}} = -18.1$ kcal/mol; Scheme 3, bottom) or with an implicit solvent model taken into account (PCM,³⁵ acetonitrile, $\Delta_R E_{\text{SCF}} = -69.9$ kcal/mol). From these calculations, we conclude that monomeric selenonium cations (PhSe⁺) are presumably too high in energy to be formed under the title

Scheme 3. Computational Comparison of the Relative Energies of PhSe⁺ and [(PhSe)₃]⁺ in the Absence and Presence of a BF₄[−] Counterion



Scheme 4. Mechanistic Hypothesis for the Cooperative Selenium- π -Acid/Photoredox-Catalyzed Oxidative Lactonization of Alkenoic Acids 1



conditions. In analogy to reports by Geiger et al. and Laitinen et al. on the synthesis of trimeric chalcogenonium ions (chalcogen = S, Se) via single-electron oxidations,^{28,29} we believe that the formation of oligomeric selenonium ions (Ph_nSe_n^+ ; $n \geq 3$) under the conditions delineated in Tables 2 and 3 is a very likely scenario. Furthermore, we were able to show that the transfer of a PhSe residue from these trimeric selenonium ions onto an enoic acid substrate is thermodynamically rather facile ($\Delta G = +2.2$ kcal/mol, Scheme 3 (middle)). It remains unclear at this point, however, to what extent oligomeric selenonium ions may play a significant role in related catalytic olefin oxidations in the presence of single-electron oxidants that release strongly coordinating counterions. In view of reports, inter alia, by Poleschner and Seppelt³⁶ as well as Fujihara et al.,^{37,38} who unanimously suggest that isolated selenonium ions (ArSe^+) usually require strongly Lewis basic neighboring groups, it seems plausible to suspect that oligomeric selenonium ions may be involved at least in those catalytic regimes in which firmly coordinating counterions or Lewis basic additives or solvents are absent.

On the basis of all mechanistic investigations described above, we propose the following catalytic scenario (Scheme 4). Upon single-electron transfer from the dislane catalyst to the excited photocatalyst 3^{+*} , the resulting radical cation ($\text{R}_2\text{Se}_2^{+\bullet}$) is then converted into trimeric selenonium cation **5**.^{29,39–41} Species **5** subsequently transfers an arylselenonium group onto alkenoic acid **1**. The resulting seleniranium ion **6** undergoes deprotonation and cyclization to give rise to selenenylated intermediate **4**. Compound **4** then undergoes a second and rate-determining single-electron-transfer process, transiently leading to radical cation **4^{•+}**. A sequence consisting of the dimerization of species **4^{•+}** to give dication **Ia**, followed by sequential elimination of lactone **2**, completes the selenocatalytic cycle. Simultaneously, the reduced photocatalyst 3^\bullet is oxidized by O_2 to generate pyrylium ion 3^+ and a superoxide ($\text{O}_2^{\bullet-}$) counterion. While the latter ion is protonated and presumably undergoing further conversion to give H_2O and O_2 ,²¹ pyrylium salt 3^+ reenters the photocatalytic regime through irradiation with

visible light. This sequence of concatenary electron-transfer processes from the alkene to O_2 eventually completes the entire catalytic cycle.

CONCLUSIONS

In summary, we have disclosed a novel selenium- π -acid based abiotic oxidase catalysis protocol for the expedient and economically sound synthesis of 2-furanone and 2-pyranone derivatives through oxidative lactonization of the respective β -, γ -, and δ -alkenoic acids. The title procedure is characterized by very mild reaction conditions, good to high yields of up to 96%, excellent catalytic performance even at reduced oxygen concentrations of about 6 vol %, and the general use of ambient air as a gratuitous and ecologically compatible oxidant. Moreover, on the basis of mass spectrometric investigations we were able to show that O_2 serves as a four-electron acceptor and that water is formed as the only stoichiometric byproduct in the title procedure. Ex situ and in situ irradiation NMR experiments were used to identify a slow SET between intermediate **4** and excited photocatalyst 3^{+*} as the rate-limiting step in the catalytic cycle. Additional mechanistic studies by both ESI-MS and computational methods have furthermore revealed that trimeric selenonium cations are likely to play a crucial role as intermediates within the catalytic cycle. Given the pronounced efficiency and practicality of the title method and the simplicity by which the reaction can be conducted, we believe that the cooperative selenium- π -acid/photoredox catalyzed oxidative lactonization serves as a valuable complement to other contemporary abiotic oxidase strategies. The further development of the title method into an enantioselective process and its implementation into a macrolactonization strategy are currently ongoing in our laboratories.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acscatal.7b02729.

Experimental procedures, full spectroscopic and MS data for all new compounds, kinetic and computational data, and NMR spectra (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail for A.B.: abreder@gwdg.de.

ORCID

Konrad Koszinowski: 0000-0001-7352-5789

Christina M. Thiele: 0000-0001-7876-536X

Alexander Breder: 0000-0003-4899-5919

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by the German Research Council (DFG, Emmy Noether Fellowship to A.B. (BR 4907/1-1) and J.R. (RE 3630)), the Fonds der Chemischen Industrie (FCI, Chemiefonds Fellowship to S.O.), and the state of Lower Saxony (Georg-Christoph-Lichtenberg Fellowship to K.R.). We thank Prof. Dr. Lutz Ackermann (University of Göttingen, Göttingen, Germany) for the generous donation of solvents and technical equipment. We thank Prof. Dr. Franc Meyer (University of Göttingen, Göttingen, Germany) for the donation of $^{18}\text{O}_2$. J.K. and C.M.T. thank the Adolf-Messer foundation and the German Research Council (DFG, TH1115/9-1) for funding.

REFERENCES

- (1) (a) Ryland, B. L.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 8824–8838. (b) Wu, Y.; Wang, J.; Mao, F.; Kwong, F. Y. *Chem. - Asian J.* **2014**, *9*, 26–47. (c) Cao, Q.; Dornan, L. M.; Rogan, L.; Hughes, N. L.; Muldoon, M. J. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4524–4543. (d) McCann, S. D.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1756–1766. (e) Wendlandt, A. E.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 14638–14658. (f) Liu, C.; Yuan, J.; Gao, M.; Tang, S.; Li, W.; Shi, R.; Lei, A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12138–12204.
- (2) (a) Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3400–3420. (b) Stahl, S. S. *Science* **2005**, *309*, 1824–1826. (c) McDonald, R. I.; Liu, G.; Stahl, S. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2981–3019. (d) Wendlandt, A. E.; Suess, A. M.; Stahl, S. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 11062–11087. (e) Campbell, A. N.; Stahl, S. S. *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 851–863.
- (3) For recent representative examples of chemical oxidase reactions catalyzed by transition-metal compounds other than Cu and Pd complexes, see the following. Rh: (a) Fabry, D. C.; Zoller, J.; Raja, S.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, *53*, 10228–10231. Ru: (b) Fabry, D. C.; Ronge, M. A.; Zoller, J.; Rueping, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 2801–2805. Co: (c) Mei, R.; Wang, H.; Warratz, S.; Macgregor, S. A.; Ackermann, L. *Chem. - Eur. J.* **2016**, *22*, 6759–6763. (d) Bechtoldt, A.; Tirlor, C.; Raghuvanshi, K.; Warratz, S.; Kornhaaf, C.; Ackermann, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 264–267.
- (4) For representative examples, see: (a) Chen, X.; Hao, X.-S.; Goodhue, C. E.; Yu, J.-Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6790–6791. (b) Gao, Y.; Wang, G.; Chen, L.; Xu, P.; Zhao, Y.; Zhou, Y.; Han, L.-B. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7956–7957. (c) Miyasaka, M.; Hirano, K.; Satoh, T.; Kowalczyk, R.; Bolm, C.; Miura, M. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 359–361. (d) Pattillo, C. C.; Strambeanu, I. I.; Calleja, P.; Vermeulen, N. A.; Mizuno, T.; White, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 1265–1272.
- (5) Yoo, K. S.; O'Neill, J.; Sakaguchi, S.; Giles, R.; Lee, J. H.; Jung, K. W. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 95–101.
- (6) Osterberg, P. M.; Niemeier, J. K.; Welch, C. J.; Hawkins, J. M.; Martinelli, J. R.; Johnson, T. E.; Root, T. W.; Stahl, S. S. *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1537–1543.
- (7) Ortgies, S.; Breder, A. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 5828–5840.
- (8) (a) Ortgies, S.; Depken, C.; Breder, A. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 2856–2859. (b) Leisering, S.; Riano, I.; Depken, C.; Gross, L.; Weber, M.; Lentz, D.; Zimmer, R.; Stark, C. B. W.; Breder, A.; Christmann, M. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1478–1481.
- (9) For seminal reports on stoichiometric selenenylation and deselenenylation reactions of alkenes using O_2 as the terminal oxidant, see: (a) Pandey, G.; Soma Sekhar, B. B. V. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4019–4023. (b) Pandey, G.; Soma Sekhar, B. B. V. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7367–7372. (c) Pandey, G.; Gadre, S. R. *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 201–210. For a photosensitized selenenylation of alkenes using NaNO_2 as an oxidant, see: Bushan, K. M.; Gopal, V. R.; Reddy, A. M.; Rao, V. J. *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *117*, 99–104.
- (10) (a) Shahzad, S. A.; Venin, C.; Wirth, T. *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, *2010*, 3465–3472. (b) Singh, F. V.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6504–6507.
- (11) (a) Mellegaard, S. R.; Tunge, J. A. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8979–8981. (b) Mellegaard-Waetzig, S. R.; Wang, C.; Tunge, J. A. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 7191–7198.
- (12) (a) Trenner, J.; Depken, C.; Weber, T.; Breder, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8952–8956. (b) Krätzschar, F.; Kaßel, M.; Delony, D.; Breder, A. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21*, 7030–7034. (c) Ortgies, S.; Breder, A. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2748–2751. (d) Deng, Z.; Wei, J.; Liao, L.; Huang, H.; Zhao, X. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1834–1837. (e) Kawamata, Y.; Hashimoto, T.; Maruoka, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5206–5209.
- (13) For an early representative example of a Pd-catalyzed oxidase type lactonization, see: (a) Trend, R. M.; Ramtohl, Y. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17778–17788. For representative examples of asymmetric halolactonizations, see: (b) Tan, C. K.; Zhou, L.; Yeung, Y.-Y. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2738–2741. (c) Chen, J.; Zhou, L.; Tan, C. K.; Yeung, Y.-Y. *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 999–1009.
- (14) For representative examples, see: (a) Back, T. G.; Dyck, B. P. *Chem. Commun.* **1996**, *22*, 2567–2568. (b) Tiecco, M.; Testaferri, L.; Santi, C.; Tomassini, C.; Marini, F.; Bagnoli, L.; Temperini, A. *Chem. - Eur. J.* **2002**, *8*, 1118–1124. (c) Browne, D. M.; Niyomura, O.; Wirth, T. *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3169–3171. (d) Alberto, E. E.; Braga, A. L.; Detty, M. R. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 10476–10481.
- (15) Burns, N. Z.; Baran, P. S.; Hoffmann, R. W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 2854–2867.
- (16) Martiny, M.; Steckhan, E.; Esch, T. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1671–1682. In this reference, the reduction potential of 3^{*+} was reported as 1.98 V vs NHE. For a more direct comparison, we have presented the corresponding reduction potential of 1.74 V vs SCE.
- (17) Kunai, A.; Harada, J.; Izumi, J.; Tachihara, H.; Sasaki, K. *Electrochim. Acta* **1983**, *28*, 1361–1366.
- (18) (a) Hamilton, D. S.; Nicewicz, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18577–18580. (b) Shono, T. *Electroorganic Chemistry as a New Tool in Organic Synthesis*; Springer Verlag: Heidelberg, 1984.
- (19) To exclude the possibility that H_2O_2 might decompose in the mere presence of the reaction constituents, we prepared control solutions to which hydrogen peroxide was added. In each of these experiments, even at low concentrations of hydrogen peroxide, we were able to detect H_2O_2 , thus indicating that hydrogen peroxide is not present in measureable amounts during regular catalytic conditions. For a detailed description of these control experiments, please refer to the [Supporting Information](#).
- (20) For a comprehensive description of the labeling experiments, please refer to the [Supporting Information](#).
- (21) (a) Bielski, B. H. J.; Allen, A. O. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1048–1050. (b) Li, Y.; Zhong, G.; Yu, H.; Wang, H.; Peng, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 21950–21959.
- (22) For this part of the investigations, we followed a procedure reported by Glorius et al., which represents a modified version of an earlier report by Melchiorre et al. For details, see: (a) Wozniak, Ł.; Murphy, J. J.; Melchiorre, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 5678–5681. (b) Tlahuext-Aca, A.; Hopkinson, M. N.; Sahoo, B.; Glorius, F. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 89–93.
- (23) For related mechanistic investigations, see: Denmark, S. E.; Edwards, M. G. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 7293–7306.

(24) (a) Kuprov, I.; Hore, P. J. *J. Magn. Reson.* **2004**, *171*, 171–175. (b) Feldmeier, C.; Bartling, H.; Riedle, E.; Gschwind, R. M. *J. Magn. Reson.* **2013**, *232*, 39–44. (c) Kind, J.; Kaltschnee, L.; Leyendecker, M.; Thiele, C. M. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12506–12509.

(25) We chose to use compound **4a** as a precatalyst in the initial-rate experiments, since no initiation phase was observed under these conditions.

(26) For literature examples of diselenonium dications, see: (a) Jouikov, V. V.; Fattakhova, D. S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 220–230. (b) Evans, D. H.; Gruhn, N. E.; Jin, J.; Li, B.; Lorange, E.; Okumura, N.; Macías-Ruvalcaba, N. A.; Zakai, U. I.; Zhang, S.-Z.; Block, E.; Glass, R. S. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1997–2009. (c) Zhang, S.; Wang, X.; Sui, Y.; Wang, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 14666–14669.

(27) We used the anisyl analogue of compound **4a**, since its redox potential was suitable in order to oxidize **4a**^(o-anisyl) with NOBF₄. The requisite diselane for the synthesis of **4a**^(o-anisyl) was prepared according to a literature procedure: Cresswell, A. J.; Eey, S. T.-C.; Denmark, S. E. *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 146–152.

(28) Lam, K.; Geiger, W. E. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 8020–8027.

(29) Laitinen, R.; Steudel, R.; Weiss, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 1095–1100.

(30) Engesser, T. A.; Lichtenthaler, M. R.; Schleep, M.; Krossing, I. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 789–899.

(31) Aida, F.; Oyaizu, K. *Chem. Lett.* **2016**, *45*, 102–109.

(32) For *Gaussian D01*, the full citation is provided in the [Supporting Information](#).

(33) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

(34) (a) McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648. (b) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.

(35) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999–3094.

(36) Poleschner, H.; Seppelt, K. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 6565–6574.

(37) Fujihara, H.; Mima, H.; Furukawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10153–10154.

(38) For selected recent examples, see: (a) Matsumoto, K.; Sanada, T.; Shimazaki, H.; Shimada, K.; Hagiwara, S.; Fujie, S.; Ashikari, Y.; Suga, S.; Kashimura, S.; Yoshida, J. *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 325–329. (b) Matsumoto, K.; Fujie, S.; Suga, S.; Nokami, T.; Yoshida, J. *Chem. Commun.* **2009**, 5448–5450.

(39) A potential pathway by which cation **5** might be formed is through the rapid recombination of diselenonium radical cations (Ar₂Se₂^{•+}) with selenenyl radicals (ArSe[•]). The latter species were reported to permanently form under irradiation even with visible light.⁴⁰ Furthermore, radical recombinations of Se species were reported to occur at rates close to diffusion control.⁴¹ Alternatively, a dimerization of Ar₂Se₂^{•+} followed by the loss of an ArSe group could be envisioned. Such processes have been reported for Ar₂S₂^{•+} radical cations.²⁸ It remains uncertain at this point, however, whether additional oligomeric selenonium cations ((Ar_nSe_n)⁺; *n* > 3) are formed and involved in the catalytic cycle. Respective investigations to answer this question and to elucidate the mechanism by which trimeric selenonium intermediates are actually formed are ongoing in our laboratories and will be reported in due course.

(40) Ji, S.; Cao, W.; Yu, Y.; Xu, H. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6899.

(41) (a) Holm, A. H.; Yusta, L.; Carlqvist, P.; Brinck, T.; Daasbjerg, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2148. (b) Andrieux, C. P.; Hapiot, P.; Pinson, J.; Savéant, J.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7783.

(42) For a merely speculative discussion on the potential participation of triselenonium ions in stoichiometric selenofunctionalizations of alkenes, see ref **9c**.

Initial rate experiments

Reaction rates are calculated from signal integrals of product **2a** at 6.06 ppm and 5.02 ppm. The concentration of the intermediate **4a** is calculated from the integral of the signal at 7.4 ppm. For each initial concentration of intermediate **4a** concentration profiles are recorded three times (Figures S41-S44). Within these runs small variations of the reaction rate are observed, which are ascribed to inaccuracies of the sample composition and irradiation intensities. For increasing the initial concentration of intermediate **4a** an increasing reaction rate is observed (Figure S45).

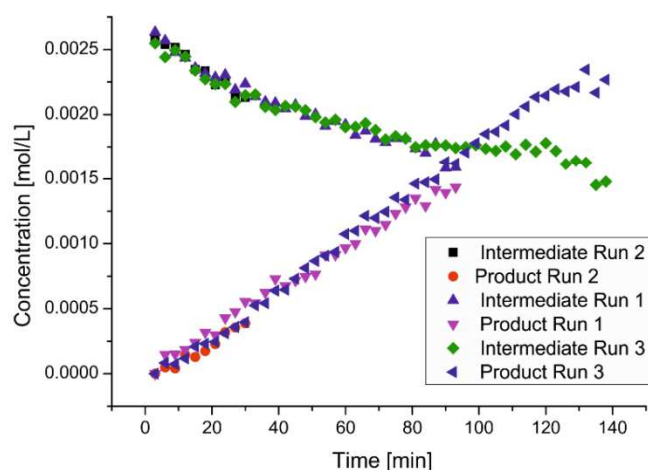


Figure S41: Concentration of intermediate **4a** and product **2a** for an initial concentration of 2.5 mmol/L intermediate **4a** at 301 K and an irradiation intensity of 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

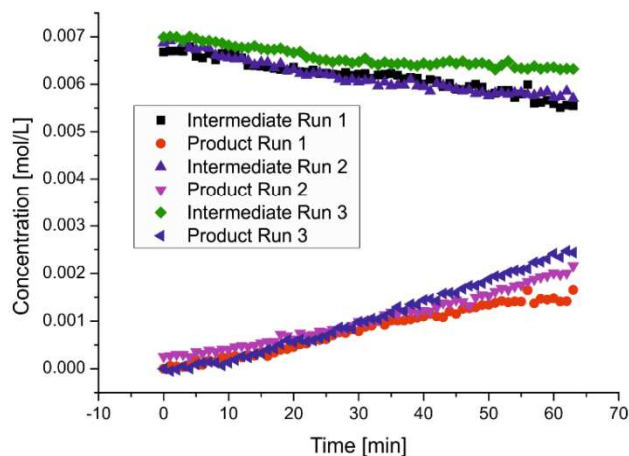


Figure S42: Concentration of intermediate **4a** and product **2a** for an initial concentration of 7 mmol/L intermediate **4a** at 301 K and an irradiation intensity of 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

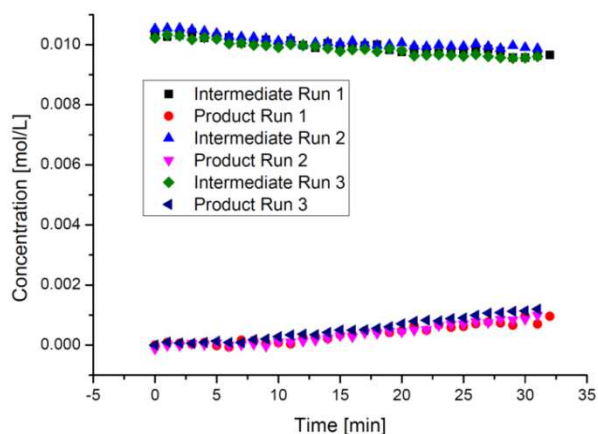


Figure S43: Concentration of intermediate **4a** and product **2a** for an initial concentration of 10.5 mmol/L intermediate **4a** at 301 K and an irradiation intensity of 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

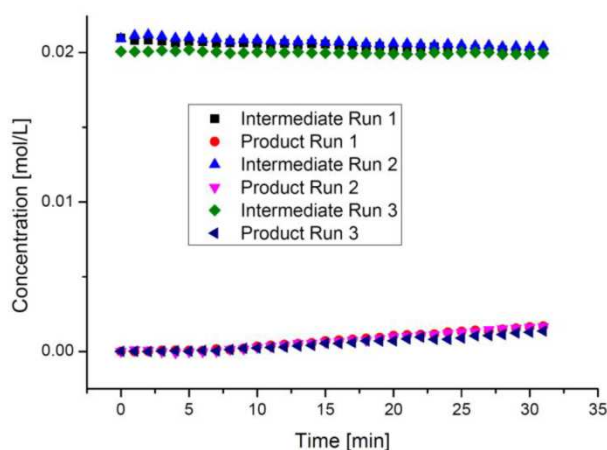


Figure S44: Concentration of intermediate **4a** and product **2a** for an initial concentration of 20 mmol/L intermediate **4a** at 301 K and an irradiation intensity of 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

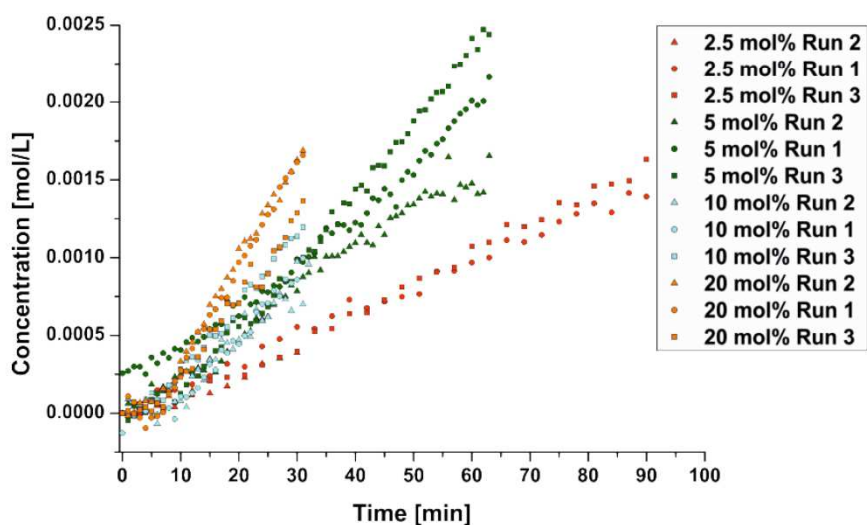


Figure S45: Comparison of the concentration profiles of product **2a** of the complete concentration series.

Formation rates of **2a** also increase with increasing light intensity, while keeping the concentration of intermediate **4a** constant (Figure S46). Hence it can be assumed that both, light intensity (and with that concentration of activated photo catalyst **3***) and intermediate **4a** are involved in the rate limiting step.

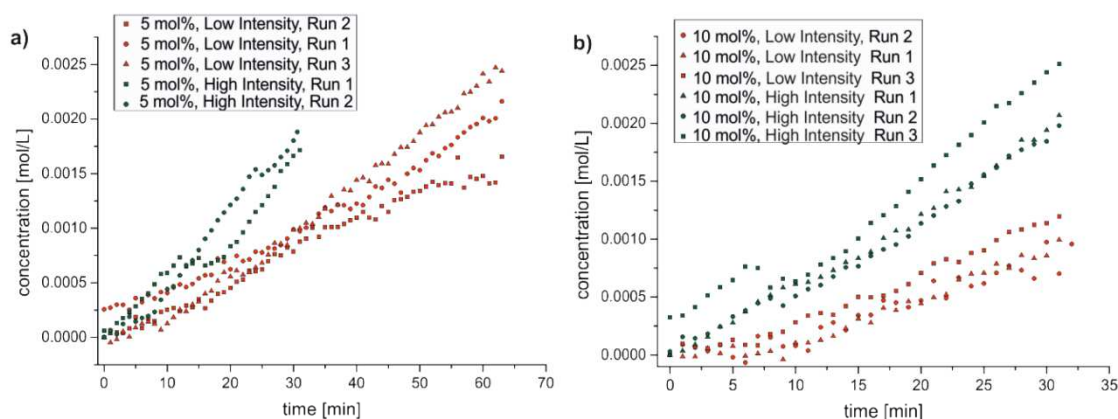


Figure S46: a) Concentration profiles of product **2a** for an initial concentration of intermediate **4a** of 5 mmol/L at 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ irradiation intensity (red) and at 4223 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ irradiation intensity (green); b) Concentration profiles of product **2a** for an initial concentration of intermediate **4a** of 10 mmol/L at 1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ irradiation intensity (red) and at 4223 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ irradiation intensity (green).

Logarithmic plots (Figure S47) of the obtained reaction rates versus the initial concentration of photo catalyst **3** show slopes of 0.5 to 0.8 and therefore indicate a reaction between zeroth and first order for the observed conversion of intermediate **4a** to the final product **2a**. It has to be assumed that at least two elementary reactions (or more) are involved in this step in the reaction cascade.

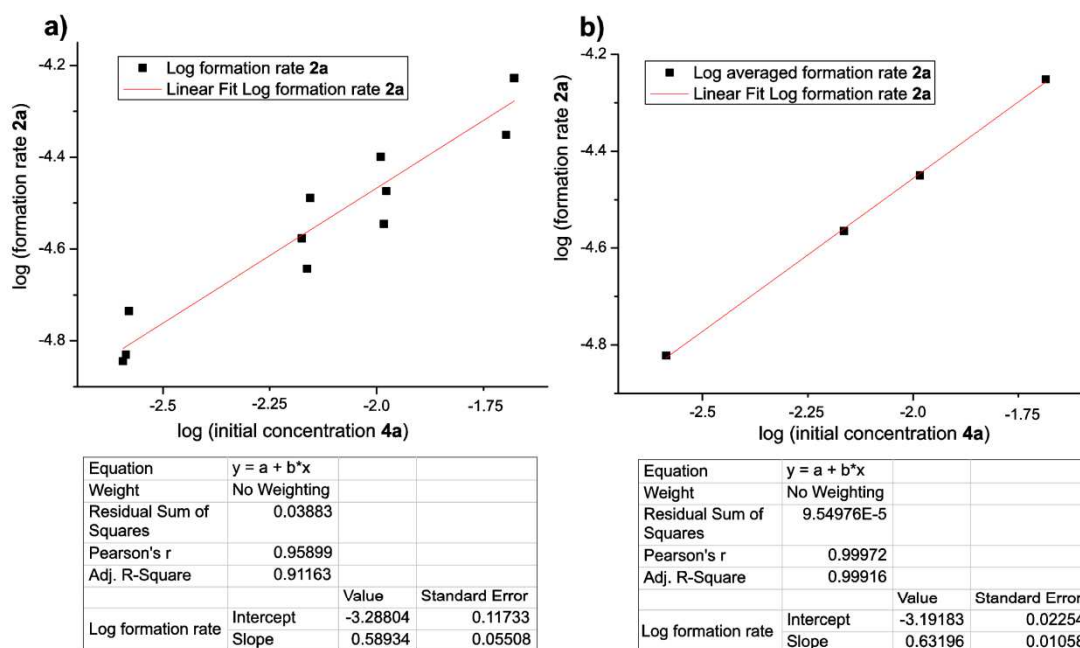


Figure S47: a) Logarithmic plot of formation rates of product **2a** versus logarithm of the initial concentration of intermediate **4a** for all separate experiments; b) Logarithmic plot of averaged rates of data points in a) (from two product signals and over all runs) for one concentration of **4a**.

For varying the light intensity at 5 mol% or 10 mol% intermediate **4a** and plotting the logarithm of the resulting formation rates of product **2a** versus the relative light intensity (1900 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ and 4322 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$, resulting relative intensities 1.0 and 2.27), slopes between 0.8 and 1.05 can be found (Figure S48). This leads to the assumption that the activation of intermediate **4a** is close to first order with respect to the activated photo catalyst **3***. For the trials with 10 mol% the product signals at 5.02 ppm and 6.06 ppm are used for determination of the formation rate of **2a**. However, for the 5 mol% entry the reaction rates obtained from the signal at 5.02 ppm and 6.06 ppm deviate from each other (due to difficulties with baseline correction), so that only reaction rates obtained from the signal at 6.06 ppm are used.

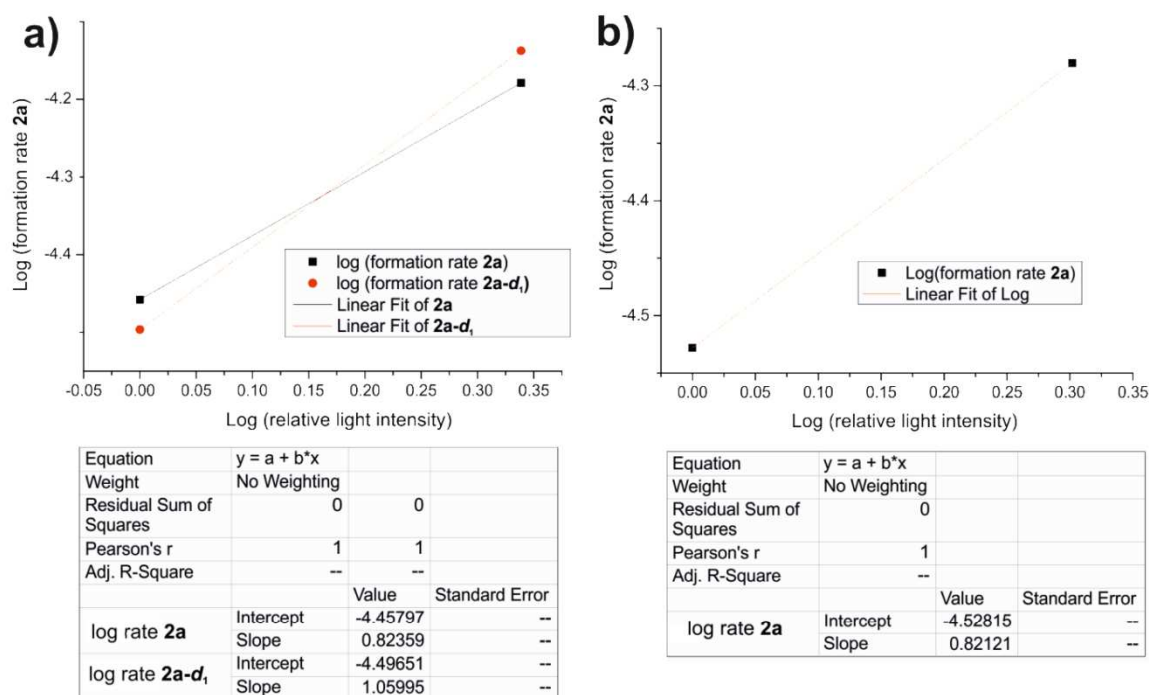


Figure S48: Plot of the logarithmic averaged formation rates of product **2a** at initial concentration of 10 mol% **4a** (a) and 5 mol% **4a** (b) versus the logarithmic relative light intensity.

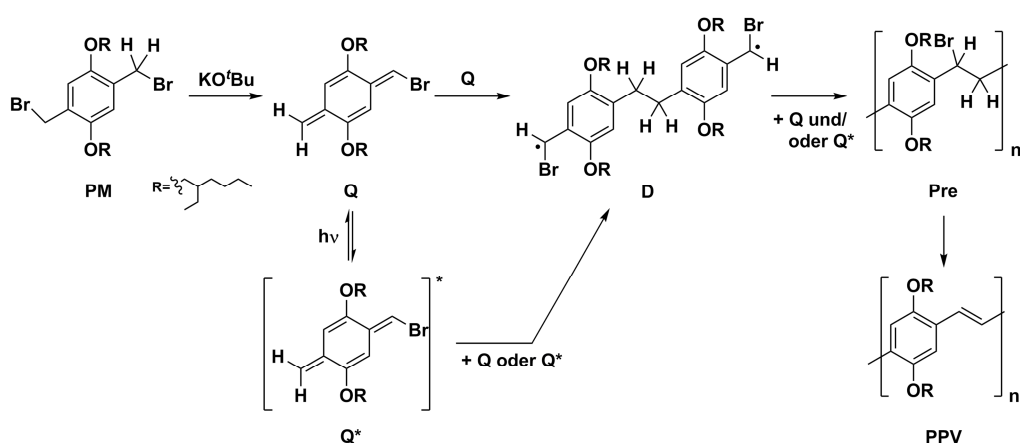
12 Computational calculations

Computations were run with the Gaussian09.D01 suite of programs¹⁵ using the M06-2X/6-311+G** level of theory^{16,17}. All structures were fully optimized and characterized by frequency calculations as either ground (no imaginary frequencies) or transition states (one imaginary frequency) if not stated otherwise. Thermodynamic data was obtained by frequency calculations using the harmonic oscillator approach. Reported enthalpies and free energies remained unscaled but include zero-point energy corrections. Stabilization of cationic species due to solvation was modelled implicitly using the polarized continuum model (PCM; Table S12)¹⁸ with the implemented solvent specification of acetonitrile.

Projekt F: UV induzierte Polymerisation eines Chinodimethans in der Gilch-Route und UV induzierte Zersetzung des Gilch Prämonomers

F.1 Motivation

Polymere Halbleiter, wie Poly(*para*-phenylenvinyl) (PPV), sind für die Herstellung von Organischen Feld-Effekt Transistoren (OFETs)^[281], Organischen Leuchtdioden (OLEDs)^[282-283] oder Solarzellen (OPV)^[284] von großem Interesse. PPVs können über Stufenwachstumsreaktionen^[285] oder sog. Precourser^[286] Routen hergestellt werden. Bei einer solchen Precourser Route wird ein Prämonomer (PM), wie im Falle der Gilch-Route^[287], durch Zugabe einer Base in das aktive Monomer, ein Chinodimethan (Q), umgewandelt.^[172-173] Zwei Chinodimethane dimerisieren dann zu einem diradikalischen Dimer, welches radiaklisch mit weiteren Chinodimethan-Molekül zu einem Präpolymer (Pre) reagiert.^[288] Bei der Gilch-Route eliminiert das Präpolymer direkt während der Synthese durch einen Überschuss an Base zum PPV. Die Gilch-Route kann daher als „One-Pot“ Synthese betrieben werden (Schema 4-7). Die Qualität des erhaltenen Polymers hinsichtlich halbleitender Eigenschaften im späteren optischen Bauteil (wie beispielsweise Lebensdauern), hängen u. a. vom Brom-Restgehalt^[289] oder dem Anteil an Defektstrukturen^[290-293] ab. Um die Entstehung von konstitutionellen Defektstrukturen nachzuverfolgen, untersuchten Schönbein *et al.* die Kinetik der Reaktionskaskade mittels *in situ* NMR-Spektroskopie bei niedrigen Temperaturen.^[174] Kuch *et al.*^[47] beschreiben weiterhin, dass eine Polymerisation bei sehr niedrigen Temperaturen auch durch Belichtung im UVA-Bereich induziert werden kann. Hierbei setzen Kuch *et al.*^[47] zunächst das Prämonomer bei sehr niedriger Temperatur vollständig zum Chinodimethan um und belichten anschließend mit UV-Licht, sodass das Polymer auch bei Temperaturen erhalten werden kann, bei denen die thermische Polymerisation nicht beobachtet wird (-100 bis -80 °C).



Schema 4-7: Hier vorgeschlagene Reaktionskaskade der Gilch Polymerisation zum Poly(*para*-phenylenvinyl) inklusive der Photoanregung des aktiven Monomers Chinodimethan Q zum angeregten Zustand Q*.

Diese von Kuch *et al.* beschriebene UV-Licht induzierte Polymerisation ist bisher wenig untersucht und weist einige offene Fragestellungen auf:

- Welchen Effekt hat die UV Belichtung auf das Prämonomer? Interferiert eine etwaige photochemische Reaktion des Prämonomers evtl. mit der Photopolymerisation?

- Wie hoch ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation im Vergleich zur thermischen Polymerisation?
- Findet die Polymerisation nur während der Belichtung statt, d. h. kann sie durch gezielte Belichtung an- und ausgeschaltet werden?

In Zusammenarbeit mit A.-K. Schönbein (MPIP Mainz, AG Blom) wurden daher Niedrigtemperatur *in situ* NMR-Experimente mit UV Belichtung durchgeführt. Die Abschnitte F.2 bis F.4 enthalten dabei die Ergebnisse, die ich im Rahmen meiner Dissertation erhalten konnte. Diese Abschnitte umfassen die Untersuchung der photochemischen Reaktivität des Prämonomers **PM** mittels (*in situ* Belichtungs-)NMR-Experimenten und Identifizierung von Photolyseprodukten mittels ein- und mehrdimensionalen NMR-Experimenten sowie Massenspektrometrie. In Abschnitt F.5 sind die Ergebnisse der *in situ*- UV induzierten Tieftemperatur-Polymerisation des **PM** zum **PPV** dargestellt, die von Frau Ann-Kathrin Schönbein im Rahmen ihrer Dissertation erhalten wurden.

Die in den folgenden Abschnitten dargestellten Ergebnisse sind veröffentlicht in *Macromolecules*: Ann-Kathrin Schönbein, Jonas Kind, Christina M. Thiele, Jasper J. Michels; „Full Quantification of The Light-Controlled Gilch Polymerization”, *Macromolecules* **2018**, DOI 10.1021/acs.macromol.8b00607.
Akzeptiert am 04.06.2018
Copyright (2018) American Chemical Society.

F.2 Photochemische Reaktivität des Prämonomers 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzen

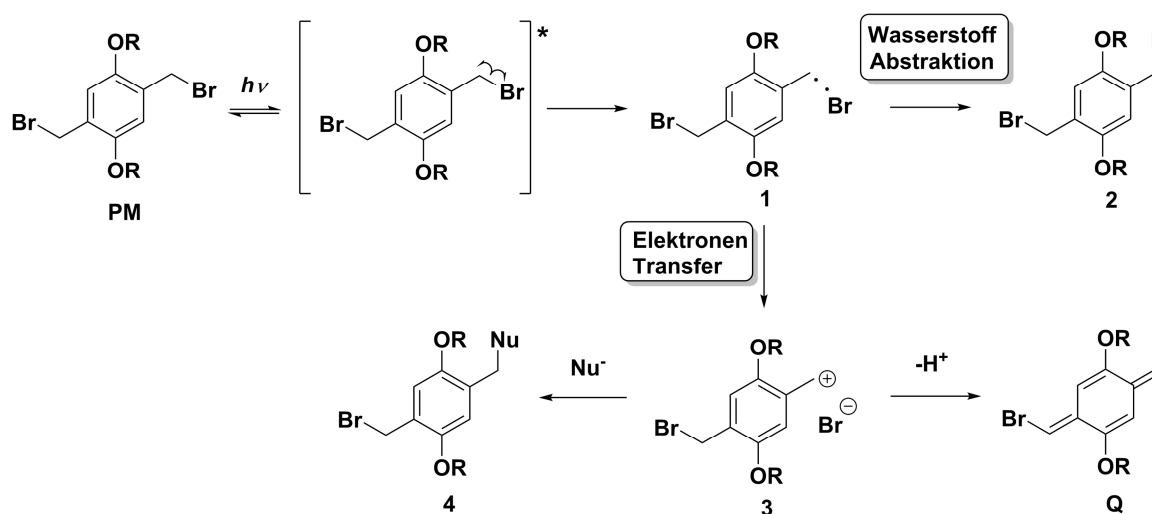
Sowohl für Benzylhalogenide^[294-295] als auch für Benzylether^[214] sind Photolyse-Reaktionen bei Belichtung mit UV-Licht bekannt. Im Prämonomer **PM** sind beide funktionelle Gruppen vorhanden. Bei Belichtung von Benzylhalogeniden mit UVA Licht kommt es durch $n-\pi^*$ Anregung zum homolytischen C-Br Bindungsbruch und zur Bildung des Benzylradikal **2**.^[38] Es folgen entweder Radikalreaktionen wie Wasserstoffabstraktion von in der Umgebung befindlichen Molekülen (Solvens o.Ä.), sodass Toluol-Derivate **2** erhalten werden können oder es kommt zum Elektronentransfer, sodass ein Benzylkation **3** vorliegt, welches mit Nukleophilen weiter reagieren kann. Bei Phenylethern kann Belichtung zur Photolyse von C-O Bindungen führen.^[214] Für das Prämonomer 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzen **PM** kann ein weiterer Reaktionspfad nach Homolyse der C-Br Bindung vermutet werden. Nach Elektronentransfer unter Bildung eines Benzylkations **3** könnte es zu einer Eliminierung kommen, sodass ein *p*-Chinodimethan **Q** entstünde (Schema 4-8).

Die daraus resultierenden Fragen lauten:

- Kann das für die Gilch-Route als Monomer fungierende *p*-Chinodimethan in Abwesenheit von Base durch Belichtung im UV-Bereich erzeugt werden?
- Welche Photolyseprodukte werden vorrangig und auf welcher Zeitskala gebildet?

Um diese Fragen zu beantworten, wurden Belichtungsexperimente mittel *in situ* NMR-Spektroskopie des Prämonomers in THF in Abwesenheit einer Base durchgeführt.

Bei der Belichtung des Prämonomers **PM** wird die Abnahme aller Signale des Prämonomers beobachtet. Gleichzeitig verändert sich die chemische Verschiebung des Wassersignals und mehrere neue Signalsätze können beobachtet werden (Abbildung 4-30). In den ¹H-NMR-Spektren zu verschiedenen Belichtungszeiten finden sich Signale, deren chemische Verschiebungen im typischen Bereich von Aldehyden liegen. Ebenso finden sich mehrere neue Resonanzen, welche chemische Verschiebungen aromatischer Protonen aufweisen. Im Verschiebungsbereich, der für -CH₂Br und -O-CH₂-Gruppen erwartet wird, werden ebenfalls neue Resonanzen beobachtet. Weiterhin werden zwischen 2,1 und 2,4 ppm mehrere neue Resonanzen gefunden (Abbildung 4-31). Die beobachteten Resonanzen stimmen nicht mit denen des Chinodimethans **Q** überein und es kann keine Polymerisation zum **PPV** beobachtet werden. Die Anwesenheit von Base ist somit auch für die UV induzierte Gilch-Route essentiell.



Schema 4-8: Möglichkeiten der Photofragmentierung des Prämonomers **PM** durch Belichtung mit UV-Licht. Eine homolytische Bindungsspaltung der C-Br Bindung führt zu einem intermediären Benzylradikal **1**, welches entweder über Wasserstoffabstraktion zum Produkt **2** oder durch einen Elektronentransfer weiterreagieren kann. Letzterer Prozess führt zum Benzylkation **3** welches mit Nukleophilen reagieren kann oder über Eliminierung zum Chinodimethan **Q** führen kann.

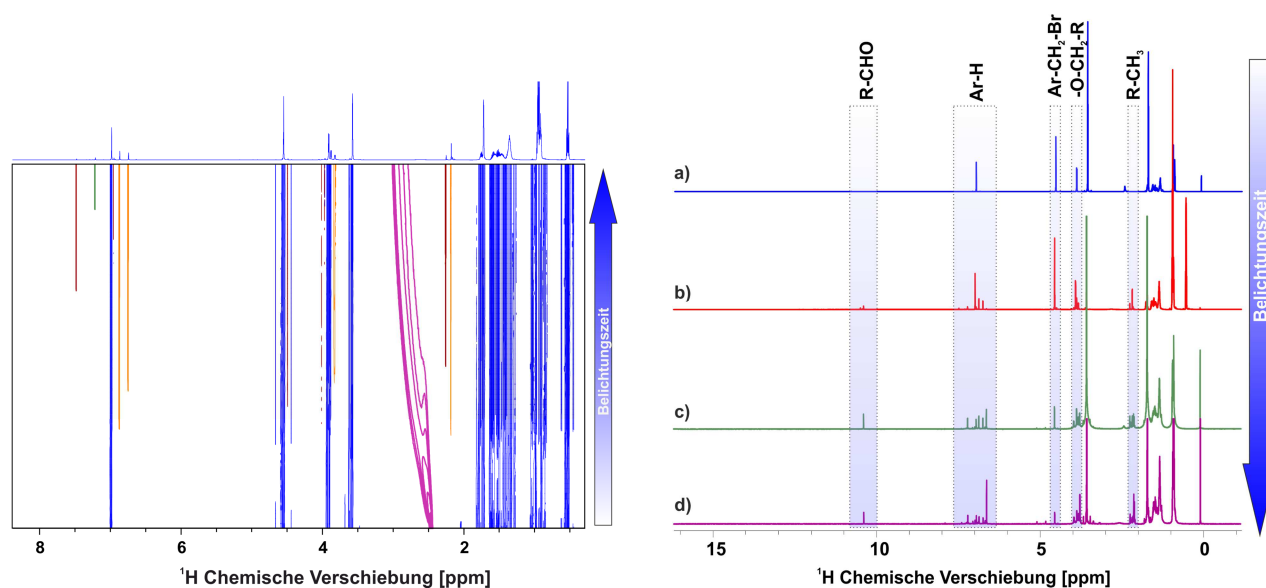


Abbildung 4-30: (links) pseudo-2D ^1H -NMR-Spektrum der Photolyse-Reaktion des Prämonomers **PM** in $\text{THF-}d_8$ bei 300 K während der Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm). Mit zunehmender Belichtungszeit neu auftretende Signalsätze sind farbig markiert. Eine Änderung des $p\text{H}/p\text{D}$ Wertes kann anhand der Änderung der chemischen Verschiebung der Wasserresonanz (lila) beobachtet werden. (rechts) ^1H -NMR-Spektren (700 MHz Protonenresonanzfrequenz) von a) dem Prämonomer in $\text{THF-}d_8$ vor Bestrahlung sowie nach Bestrahlung außerhalb des Spektrometers für b) 4,5 h, c) 6,5 h und d) 8,5 h mit 365 nm bei Raumtemperatur.

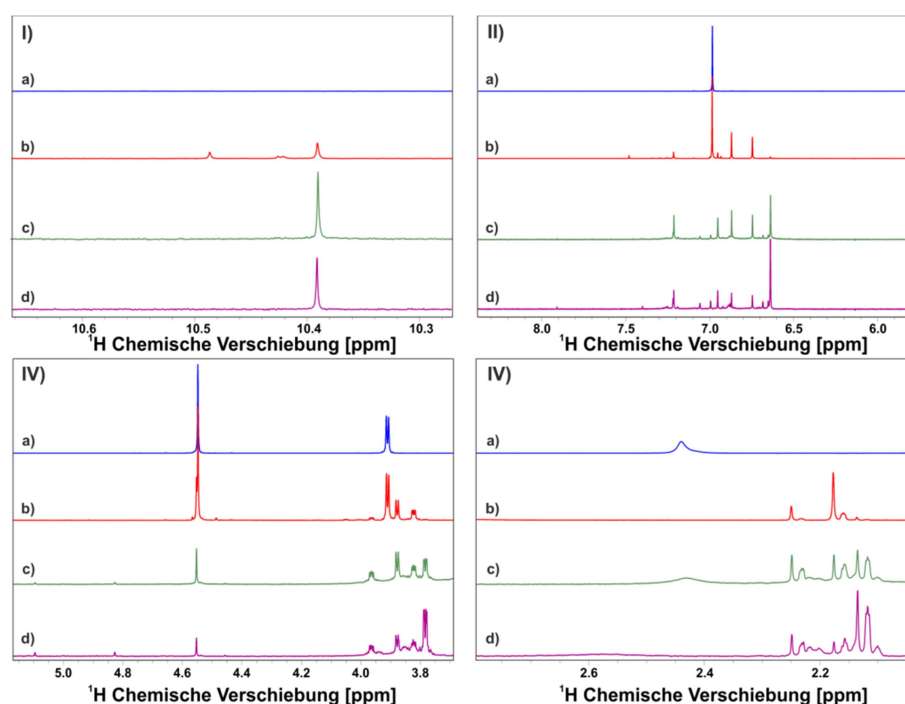


Abbildung 4-31: Vergrößerungen der ^1H -NMR-Spektren (700 MHz, 300 K, $\text{THF-}d_8$) aus Abbildung 4-30 (rechts) im Bereich I) aldehydischer Protonen, II) der aromatischen Region, III) den $-\text{CH}_2\text{Br}$ und $-\text{OCH}_2-$ Resonanzen sowie (IV) H_2O und $-\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{D}$ Signalen. Die jeweiligen Bereiche sind a) vor der Bestrahlung, nach b) 4,5 h, c) 6,5 und d) 8,5 h Bestrahlung außerhalb des Spektrometers mit UV-Licht (365 nm) bei 300 K gezeigt.

Insgesamt findet die Photolyse, selbst bei Raumtemperatur, auf einer deutlich längeren Zeitskala statt, als die Umsetzung des Prämonomers **PM** zum Chinodimethan **Q** bei tiefen Temperaturen. Daher ist keine Interferenz der beiden Prozesse bei der photochemischen Polymerisation zu erwarten. Nichts desto trotz wird das entstehende Produktgemisch weitergehend untersucht.

Die Gesamtanzahl an neuen Resonanzen weist auf mehrere symmetrische und unsymmetrische aromatische Verbindungen hin. Es wird zunächst erwartet, dass die Resonanzen durch Integration den einzelnen Signalsätzen zugeordnet werden können. Hierbei wird jedoch beobachtet, dass die Integrale der Resonanzen im Bereich von 2,1 bis 2,4 ppm zu klein ausfallen, um einem Signalsatz eindeutig zugeordnet werden zu können (Abbildung 4-32). Weiterhin fallen in diesem spektralen Bereich weitere Resonanzen mit für ^1H NMR Signale untypischen Kopplungsmustern auf. Die Linienseparation dieser Resonanzen liegt im Bereich von ca. 2 Hz. Im Folgenden wurden daher mehrdimensionale NMR-Spektren aufgenommen und die Reaktionsmischungen mittels Massenspektrometrie untersucht.

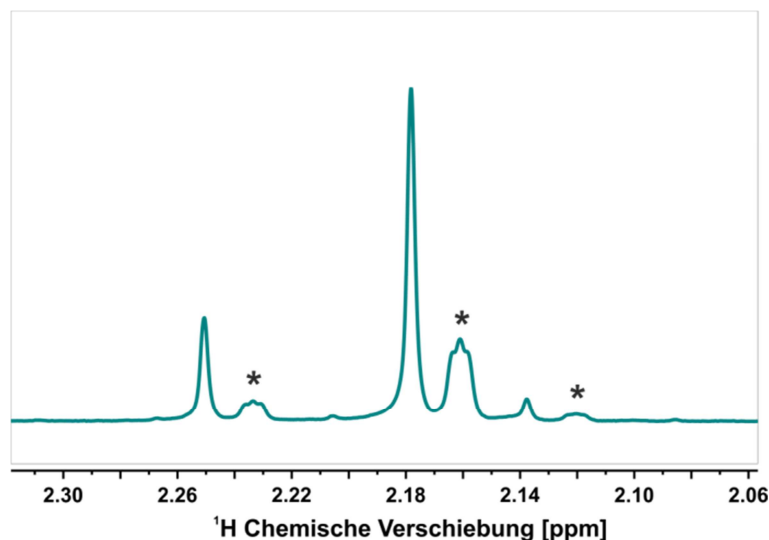


Abbildung 4-32: ^1H -NMR-Spektrum (700 MHz Protonenresonanzfrequenz) der Reaktionsmischung in $\text{THF-}d_8$ bei 300 K nach Bestrahlung mit UV-Licht (365 nm) über einen Zeitraum von ca. 16 h. Resonanzen mit für ^1H Signale ungewöhnliche Linienaufspaltung sind mit Sternchen markiert.

F.3 Identifizierung der Photolyseprodukte mittels mehrdimensionaler NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

Die im vorherigen Kapitel beschriebenen Resonanzen zeigen in COSY und HMBC Experimenten eindeutige Korrelationen zu Resonanzen, die in ^1H -NMR-Spektren zunächst nicht über Integration zu Signalsätzen eindeutig zuordenbar sind. Weiterhin zeigen beispielsweise die Resonanz bei 2,18 ppm und das Multiplett bei 2,16 ppm jeweils eine Korrelationen zum gleichen Signal (Ar-H bei 6,75 ppm) (Abbildung 4-33). Die in im vorherigen Kapitel F.2 beschriebene Signalfom, die Abweichung der relativen Integrale und die in mehrdimensionalen NMR-Spektren beobachteten Korrelationen, lassen die Vermutung zu, dass von den Photolyseprodukten auch Deuterium-Isotopomere gebildet werden. In einem multiplizitäts-editierten HSQC Experiment kann im erwähnten spektralen Fenster ein Kreuzsignal (2,18 ppm in der direkten Dimension) mit positiver Signalphase und ein Kreuzsignal (2,16 ppm in der direkten Dimension) mit negativer Signalphase beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass es sich bei dem Signal bei 2,18 ppm um die Resonanz einer $-\text{CH}_3$ Gruppe und bei 2,16 um die Resonanz einer $-\text{CH}_2\text{D}$ Gruppe handelt. Um diese Erkenntnisse zu stützen, wurde die Reaktionsmischung mittels APPI-Massenspektrometrie untersucht. Hierbei finden sich für die Fragmente Isotopenmuster, welche eindeutig auf die Anwesenheit von Deuterium in den untersuchten Verbindungen hinweisen (Abbildung 4-35).

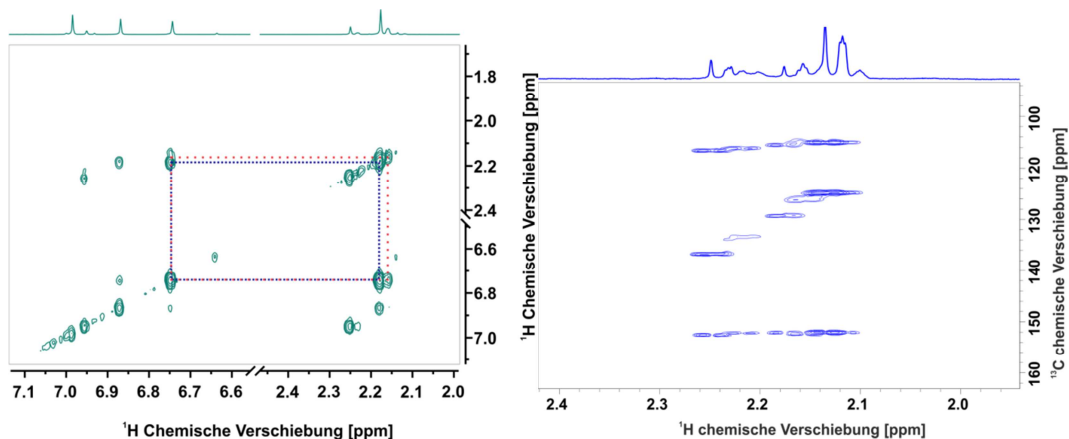


Abbildung 4-33: (links) Ausschnitt aus einem COSY Spektrum mit Korrelation der Signale um 2 ppm mit den aromatischen Protonen. (rechts) Ausschnitt aus einem ^1H - ^{13}C HMBC Spektrum (700 MHz ^1H Resonanzfrequenz, 300 K in THF-d_8) mit Korrelationen der Signale zwischen 2,1 und 2,3 ppm und den entsprechenden aromatischen Kohlenstoffen.

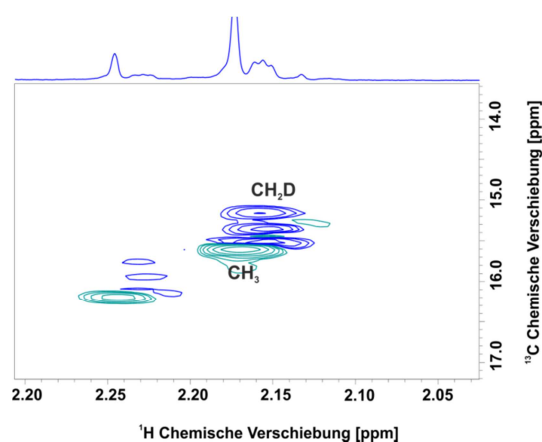


Abbildung 4-34: Ausschnitt aus einem Multiplizität-editierten HSQC Spektrum mit positiver Signalphase (türkis) der CH Korrelation in der CH_3 Gruppe und negativer Signalphase (blau) der C-H Korrelation in der CH_2D Gruppe.

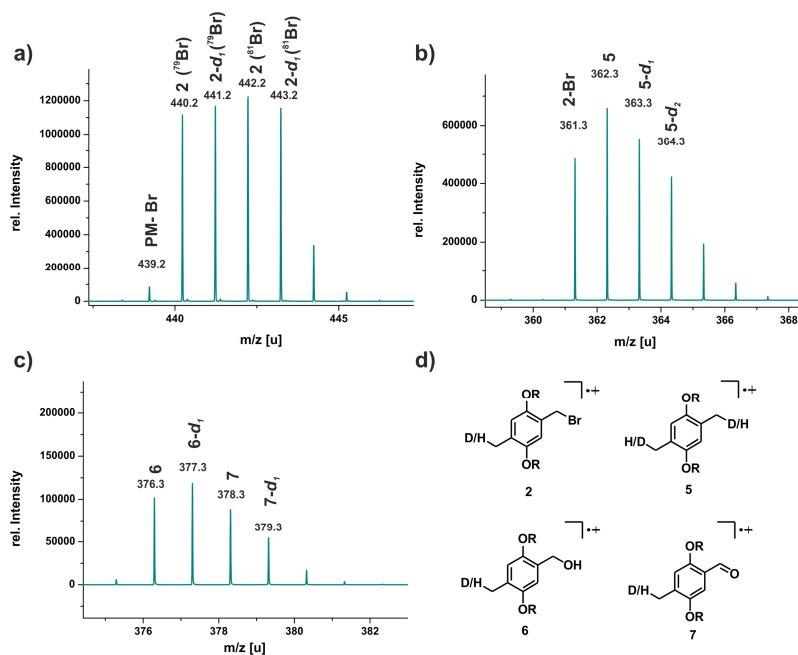


Abbildung 4-35: Vergrößerungen des APPI Spektrums (positiv Ionen Modus, Krypton-Lampe mit 10 eV und 10,6 eV Emissionslinien) der untersuchten Reaktionsmischung mit Molekülionenpeaks der Photolyse Produkte (a) **2** und **2-d₁**, (b) **2,5-Dimethylbenzol 5** und (c) **Benzylalkohol 6** und **Carbonylverbindung 7**.

Aus den beschriebenen Messungen, kann die Konstitution und die Deuterierungsposition ermittelt werden und die Zuordnung der beobachteten NMR Signale erfolgen. Das Hauptprodukt der Photolyse-Reaktion kann als 1-(Brommethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-methylbenzol **2** identifiziert werden (Abbildung 4-36), welches durch Wasserstoffabstraktion des intermediären Benzylradikals **1** entsteht. Dies ist von Relevanz, weil in der Gilch-Kaskade ähnliche Struktur motive an den Enden der wachsenden Polymerketten auftreten können (Abbildung 4-37). Die Interaktion des Benzylradikals während der Photolyse mit dem Lösemittel THF impliziert auch die Möglichkeit, dass vergleichbare Reaktionen während der Polymerisation stattfinden. Dies wurde bislang zwar angenommen, um die thermischen Precursor-Polymerisationen zu modellieren, ein tatsächlicher Nachweis solcher Reaktionen während der Polymerisation erwies sich jedoch als schwierig.^[296]

Wie bereits in den ¹H-NMR-Spektren zu Beginn des Kapitels gezeigt, entstehen mehrere Produkte zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Photolyse-Reaktion. Es zeigt sich, dass das primäre Produkt **2** (Abbildung 4-36) in einer zweiten Photodehalogenierung zum 1,4-Bis((2-ethylhexyl)oxy)-2,5-dimethylbenzol **5** reagieren kann (Schema 4-9). Weiterhin können zwei unsymmetrische Benzaldehyde **7** & **10** und ein symmetrischer Benzaldehyd **11** als Abbauprodukte identifiziert werden (Schema 4-8). Die unsymmetrische Carbonylverbindung **7** kann durch weitere Photolyse des Hauptproduktes **2** entstehen. Eine vergleichbare Reaktion ist auch für das Prämonomer **PM** denkbar, sodass die zweite unsymmetrische Carbonylverbindung **11** erklärt werden kann. Es wird vermutet, dass durch Reaktion des reaktiven Benzylradikals **1** (oder Kations) mit Wasser zunächst ein Benzylalkohol **6** entsteht und dieser anschließend oxidiert wird.

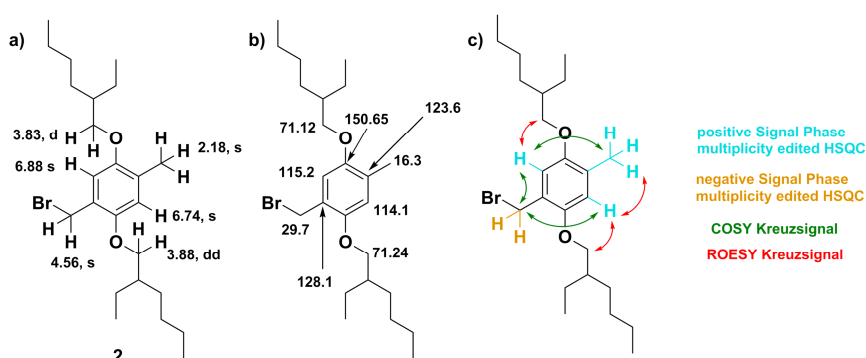


Abbildung 4-36: Zuordnung der NMR Signale des Hauptzersetzungsproduktes **2**. a) ¹H chemische Verschiebungen basierend auf 1D ¹H, COSY und ROESY Experimenten. b) ¹³C Zuordnung basierend auf HSQC und HMBC Experimenten. Sowie die Visualisierung der in verschiedenen Experimenten beobachteten Korrelationen.

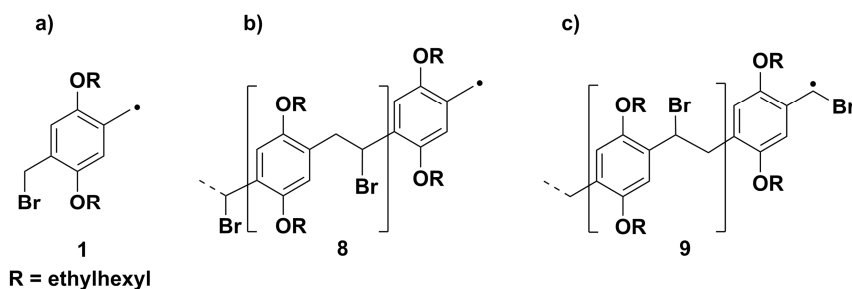
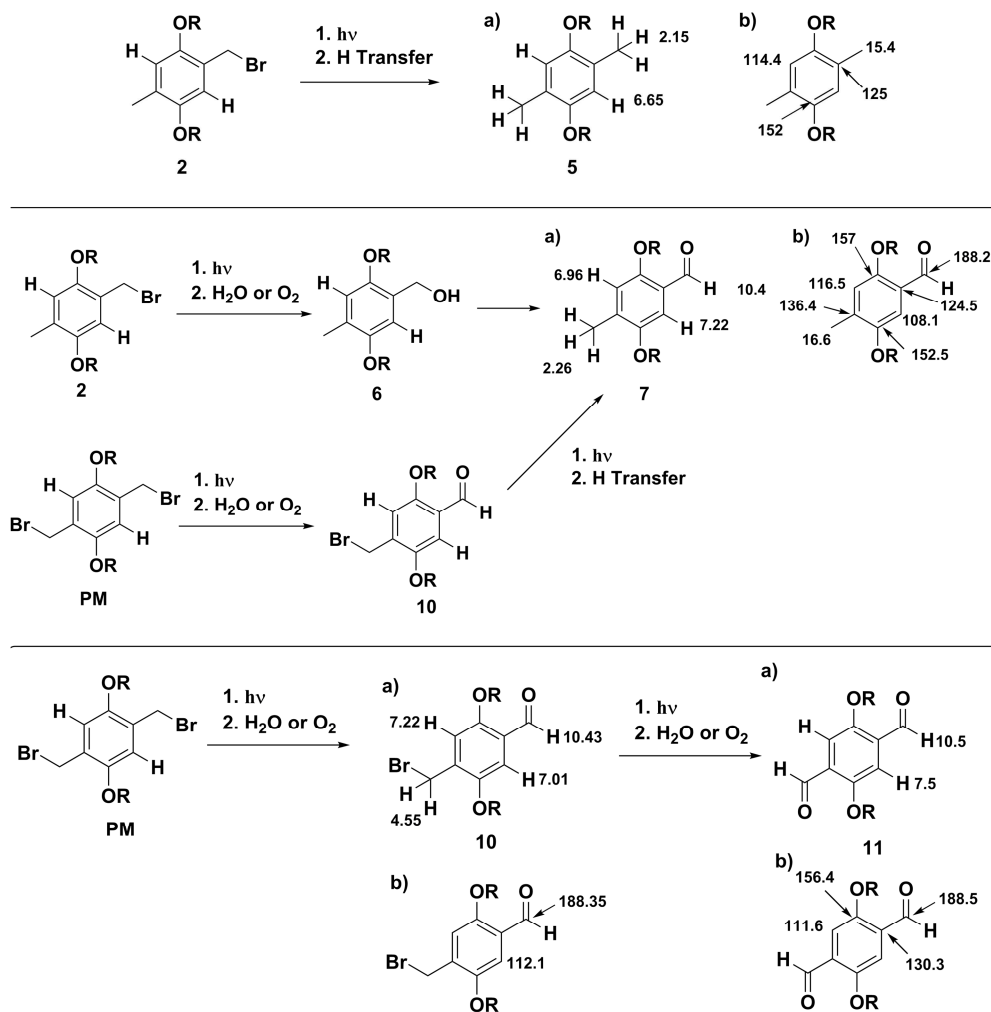


Abbildung 4-37: Struktur von a) dem intermediären Benzylradikal **1** und b),c) zwei möglichen Kettenenden, die während des Polymerwachstums in der Gilch-Kaskade vorliegen können.



Schema 4-9: (oben) Photolyse des Hauptproduktes zum zweifach dehalogenierten Produkts **5** mit a) ^1H und b) ^{13}C chemischen Verschiebungen. (mitte) Mögliche Photolysepfade des Prämonomers **PM** und Hauptproduktes **2** zur methylierten unsymmetrischen Carbonylverbindung **7** mit a) ^1H und b) ^{13}C Verschiebungen. (unten) Vermutete Photolyse des Prämonomers **PM** über eine bromierte unsymmetrische Carbonylverbindung **10** zur symmetrischen Carbonylverbindung **11** jeweils mit a) ^1H und b) ^{13}C chemischen Verschiebungen der Produkte.

In den gemessenen ^1H -NMR-Spektren können keine einem Benzylalkohol **6** zuordenbare Signale beobachtet werden. Da in den APPI Spektren (Abbildung 4-35) jedoch Peaks bei entsprechenden Masse-zu-Ladungsverhältnissen gefunden werden, wird angenommen, dass die Konzentration unterhalb des Detektionslimits des NMR-Spektrometers liegt. Ein zweiter möglicher Reaktionspfad zu Aldehyden ist die Reaktion von intermediären Benzylradikalen mit molekularem Sauerstoff.

In den zuvor gezeigten Spektren finden sich keine Hinweise darauf, dass eine photochemische Reaktion der Ar-O-R oder R-O-CH₂ Bindungen, wie in der Literatur beschrieben, stattfindet.^[214] Dies wird vor allem auf die, bei der Photolyse genutzten, Wellenlänge von 365 nm zurückgeführt. Die Photolyse aromatischer Ether wird vor allem bei Wellenlängen von 254 nm und darunter beobachtet.

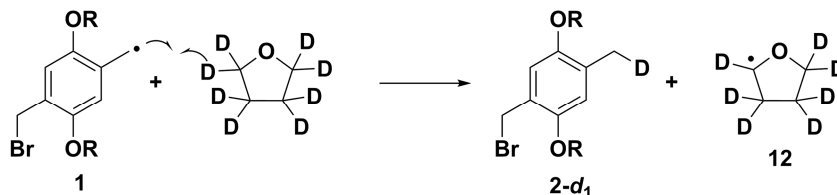
Da in den *in situ* ^1H NMR-Experimenten beobachtet wird, dass die Resonanzen der Benzaldehyde mit längerer Belichtungszeit abnehmen, ist zu vermuten, dass es zu einer weiteren photochemischen Reaktion kommt. Für Aldehyde ist bekannt, dass es zu C-C Bindungsbrüchen über

Reaktionen vom Norrish Typ I kommen kann. Über die durchgeführten Experimente können die Abbauprodukte jedoch wegen einer zu kleinen Konzentration nicht eindeutig identifiziert werden.

F.4 Untersuchung der Wasserstoffabstraktion: inter- versus intramolekular

Die Entstehung des Deuterium-Isotopomers des 1-(Brommethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-methylbenzol **2-d₁** kann in der vorliegenden Reaktionsmischung nur stattfinden, wenn das Lösemittel THF-d₈ entweder mit einem intermediären Benzyl-Radikal **1** oder –Kation **3** reagiert. Eine andere Deuteriumquelle liegt nicht vor. Wahrscheinlich ist die Abstraktion eines Deuterium durch ein Benzylradikal **1** (Schema 4-10). Das entstehende THF-Radikal **12** kann entweder durch Eliminierung, Rekombination oder über einen weiteren Wasserstoff-/Deuterium-Transfer abreagieren.

Von der Reaktionsmischung können zwar ²H-NMR-Spektren erhalten werden, welche zusätzlich zu den Signalen des THF-d₈ weitere Resonanzen aufweisen, eine eindeutige Zuordnung zu Photolyse- oder Abbauprodukten des THFs können aber nicht getroffen werden (Abbildung 4-38). Hierfür wären Korrelationsspektren notwendig, die bei den vorliegenden Konzentrationen jedoch nur schwierig zu erhalten sind. Es wird davon ausgegangen, dass die erzeugten deuterierten THF Radikale eine ähnliche Reaktivität aufweisen, wie in der Literatur für protonierte Spezies beschrieben.^[297-298] Das beobachtete Verhältnis zwischen Wasserstoff- und Deuterium-Isotopomeren entspricht nicht dem Deuterierungsgrad des Lösemittels. Das Wasserstoff-Isotopomer liegt, abhängig von der Probenzusammensetzung (Wasseranteil zu Beginn der Belichtung),



Schema 4-10: Vermutete Deuteriumabstraktion vom Lösemittel THF-d₈ durch das Benzylradikal **1** zum Deuterium-Isotopomer **2-d₁**.

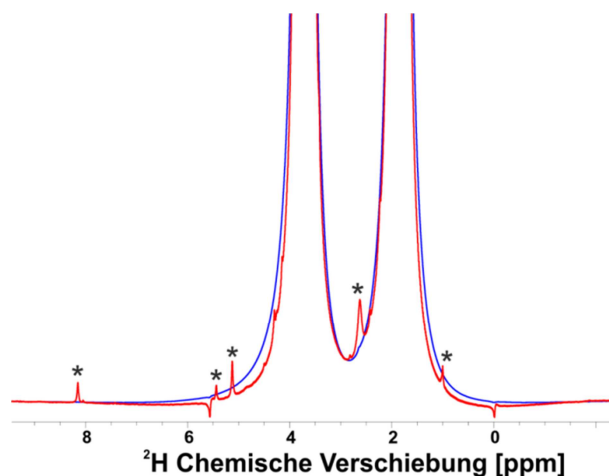
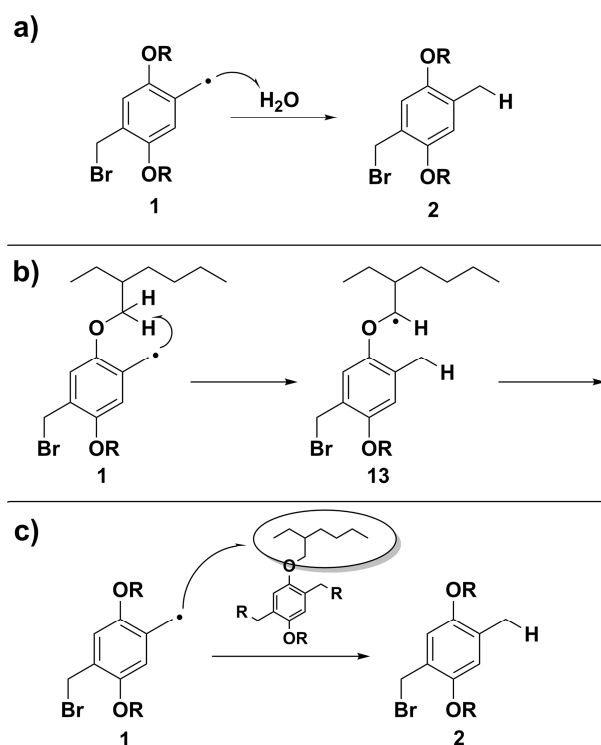


Abbildung 4-38: ²H-NMR-Spektren (300 K, 512 Scans) einer THF-d₈ Probe, welche nur THF-d₈ enthält und für 5 h mit UV-Licht bestrahlt wurde (blau) sowie einer Reaktionsmischung in THF-d₈ nach 8 h Belichtung mit UV-Licht. Mit Sternen markierte Signale sind vermutlich den Deuterium-Isotopomeren der Photolyse-Produkte und den Produkten zuzuordnen, die durch Reaktion des THF-Radikals **12** entstehen.

in der Regel zu einem höheren Anteil vor als das Deuterium-Isotopomer (Abbildung 4-39). Daher muss es neben der Deuteriumabstraktion aus dem Lösemittel THF- d_8 auch zur Wasserstoffabstraktion aus anderen Quellen kommen. Neben dem Lösemittel sind in der Reaktionsmischung Wasser sowie das Prämonomer **PM** und dessen Abbauprodukte vorhanden. Daher sind intermolekulare Wasserstofftransfers mit Wasser oder den Seitenketten anderer Prämonomermoleküle (oder Abbauprodukte) (Schema 4-11 a) und c)) sowie intramolekulare Wasserstofftransfers denkbar (Schema 4-11 b)).



Schema 4-11: Wasserstoffabstraktionsreaktionen, welche zum Wasserstoff-Isotopomeren des Produkts **2** der Photolyse-Reaktion des Prämonomers **PM** führen. Dabei ist a) die Reaktion mit Wasser, b) eine intramolekulare Reaktion mit Wasserstoffen aus der Alkoxykette und c) eine intermolekulare Wasserstoffabstraktion aus den Alkoxyseitenketten anderer Prämonomere oder deren Abbauprodukte denkbar.

Der Anteil des Deuterium-Isotopomers **2- d_1** variiert stark mit dem zu Beginn der Belichtung vorliegendem Wasseranteil (Abbildung 4-39). Der relative Anteil x_{Wasser} von H_2O in der Reaktionsmischung kann als Quotient der gewichteten Integrale I_{Wasser} des Wasser-Signals und dem Integral I_{THF} des Protonen-Restsignals des Lösemittels THF- d_8 berechnet werden:

$$x_{Wasser} = \frac{\left(\frac{I_{Wasser}}{2}\right)}{I_{THF}} \quad (4-5)$$

Der Deuterierungsgrad x_D des Produkts **2** entspricht dem Quotienten des gewichteten Integrale I_{CH2D} der $-CH_2D$ -Resonanz des Deuterium-Isotomers **2- d_2** und der Summe aus der Integrale I_{CH3} der $-CH_3$ -Resonanz des Wasserstoff-Isotopomers **2** und I_{CH2D} des Deuterium-Isotomers:

$$x_D = \frac{\left(\frac{I_{CH2D}}{2}\right)}{\left(\frac{I_{CH3}}{3} + \frac{I_{CH2D}}{2}\right)} \quad (4-6)$$

Bei einem hohen initialen Wasseranteil, ist der Anteil des Deuterium-Isotopomers **2-d₁** klein. Mit sinkendem Wasseranteil nimmt der Anteil des Deuterium-Isotopomers **2-d₁** zu (Abbildung 4-40).

Dies lässt folgende Schlüsse zu:

- Die Deuterium-Abstraktion ist langsamer als die Reaktion des Benzylradikals **1** mit Wasser.
- Eine intra- oder intermolekulare Wasserstoffabstraktion ist, falls sie stattfindet, langsamer als die Deuterium-Abstraktion aus dem Lösemittel THF-d₈.

Im spektralen Bereich, der die Resonanzen der Alkoxy-Seitenketten des Prämonomers **PM** und dessen Photolyseprodukten beherbergt, kann mit zunehmender Belichtungszeit eine Störung der Linienform festgestellt werden (Abbildung 4-41). Vor Belichtung sind zwischen 0,9 und 1,0 ppm zwei Triplets zu beobachten. Diese werden den beiden Methylgruppen der Alkoxyseitenkette des Prämonomers zugeordnet. Im Verlauf der Belichtung ist eine Überlagerung mit einer nicht genauer bestimmbarer Anzahl an Resonanzen zu beobachten. Auch die Signale der R-CH₂-R Gruppen der Seitenketten zeigen bei fortschreitender Belichtungsdauer eine Änderung der Multipllettstrukturen. Es ist unklar, ob es sich bei den Beobachtungen um die Überlappung der Resonanzen der Abbau-produkte handelt oder ob die Änderung der Multipllettstrukturen auf eine Änderung der

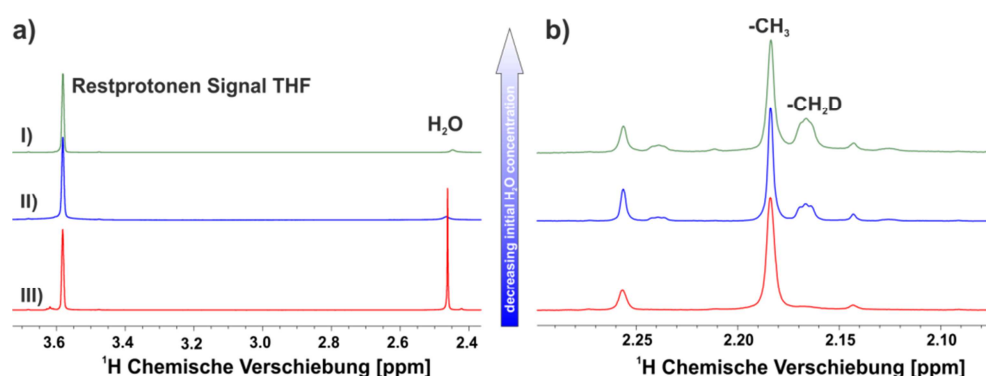


Abbildung 4-39: a) Wasser und Restprotonensignale des Lösemittels in ¹H-NMR-Spektren (700 MHz ¹H Resonanzfrequenz, 300 K in THF-d₈) von drei verschiedenen Photolyse-Mischungen vor der Belichtung mit UV-Licht. b) Ausschnitt aus ¹H-NMR-Spektren der drei in a) gezeigten Proben nach vergleichbarer Belichtungszeit mit UV-Licht mit Resonanzen des Hauptproduktes der Photolyse **2** und dessen Deuterium-Isotopomers **2-d₁**.

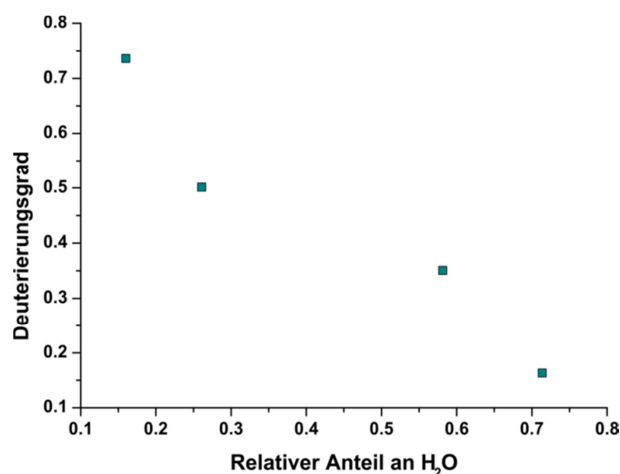


Abbildung 4-40: Deuterierungsgrad des Photolyse Hauptproduktes **2/2-d₁** in Korrelation zum initialen Anteil an H₂O in der Probe (bezogen auf das Restprotonen Signal des Lösemittels THF-d₈)

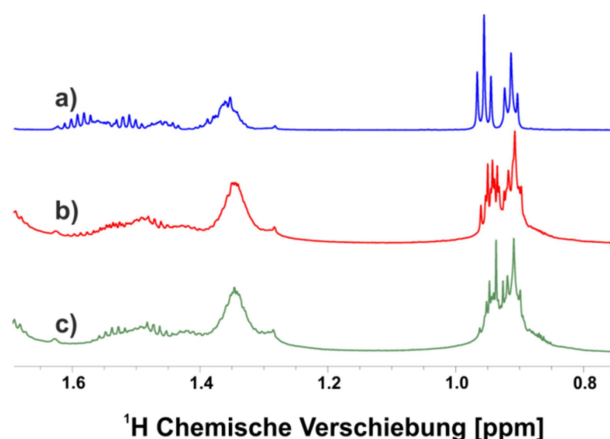


Abbildung 4-41: Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren mit den Resonanzen der aliphatischen Seitenketten vor der Bestrahlung (a) sowie nach 6,5 h (b) und 8,5 h (c) Bestrahlung mit UV-Licht außerhalb des Spektrometers. Vor der Bestrahlung (a) sind bei ca. 0,9 ppm zwei Triplets zu erkennen, die den $-\text{CH}_3$ Gruppen der Alkoxy-Seitenkette zugeordnet werden. Mit fortschreitender Belichtung wird eine zunehmend komplexere Multiplett-Struktur beobachtet.

Konstitution der Seitenketten hindeutet. Mögliche Terminierungsreaktionen sind Radikalrekombination beispielsweise über Dimerisierung zweier Spezies mit kohlenstoffzentrierten Radikalen oder Wasserstoff- und Deuterium-Abstraktion. Eine abschließende Klärung dieser Beobachtung ist schwierig, da auch in mehrdimensionalen Spektren eine Überlagerung der entsprechenden Korrelationen beobachtet wird. Falls tatsächlich intra- oder intermolekulare Wasserstoffabstraktion aus den Alkoxyseitenketten stattfindet und so durch nachfolgende Radikalreaktionen die Konstitution der Seitenketten verändert wird, so ist davon auszugehen, dass die Abstraktion über die Alkoxyketten statistisch verteilt stattfindet und somit eine Vielzahl an Produkten entstehen kann. Solche Produkte würden dann in niedrigen Konzentrationen vorliegen und die chemischen Verschiebungen sehr ähnliche Werte aufweisen.

F.5 Exkurs: Die photochemische Gilch Reaktion

In den vorangegangenen Abschnitten ist ausführlich die Reaktivität des Prämonomers bei Belichtung mit UV-Licht beschrieben. Eine der ursprünglichen Fragestellungen war, ob die Polymerisation des Prämonomers in Abwesenheit von Base erfolgt. Dies konnte nicht beobachtet werden. Daher wurde, wie in Abschnitt F.1 beschrieben, die Polymerisation des Chinodimethans bei tiefen Temperaturen in Anwesenheit von Base und Bestrahlung mit UV-Licht von Frau Schönbein im Rahmen ihrer Dissertation untersucht. Ein Teil der von ihr erhaltenen Ergebnisse sind in diesem Abschnitt zusammengefasst.

Die Kernfragen dieser Untersuchung umfassen die beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten im Vergleich zur thermischen Polymerisation und die Aufklärung welcher der Reaktionsschritte in der Gilch-Kaskade tatsächlich durch einen photochemischen Prozess beeinflusst wird. Weiterhin sollte untersucht werden, ob eine kontinuierliche Bestrahlung notwendig ist oder ein kurzes Belichtungsintervall ausreicht, um Kettenwachstum zu beobachten.

Um diese Fragen beantworten zu können werden zwei unterschiedliche Experimente durchgeführt. Das erste dieser Experimente wird analog zu Kuch *et al.*^[47] durchgeführt, wobei zunächst das Prämonomer durch Zugabe von Base bei tiefen Temperaturen möglichst quantitativ in das Chinodimethan umgewandelt werden soll. Die Temperatur wird dabei so gewählt, dass die thermische

Polymerisation des Chinodimethans weitestgehend unterdrückt wird. Anschließend wird kontinuierlich mit UV-Licht bestrahlt und die Zusammensetzung der Probe mittels *in situ* NMR-Spektroskopie gemessen. Analog zur Untersuchung der Gilch-Kaskade bei tiefen Temperaturen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durch Schönbein *et al.*^[174], wird nach Zugabe der Base die Umwandlung des Prämonomers in das Chinodimethan beobachtet (Abbildung 4-42). Bei der

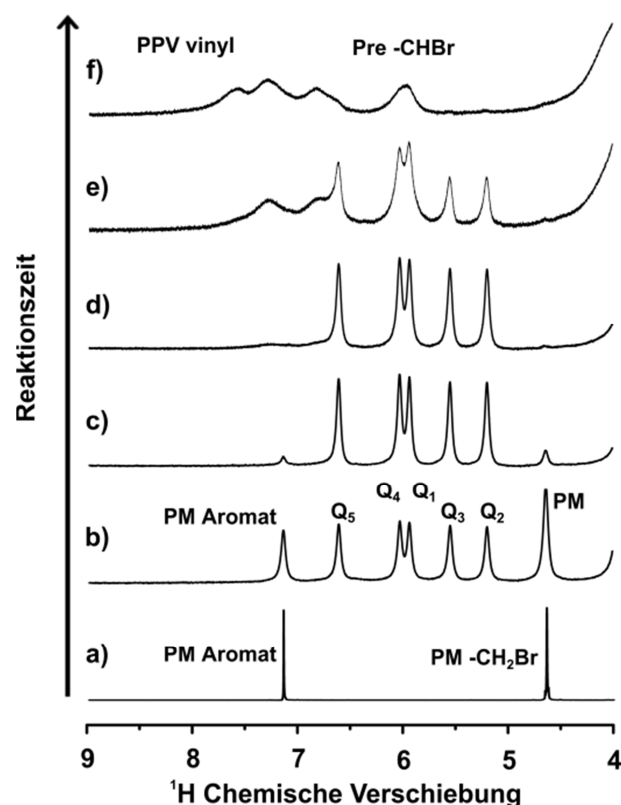


Abbildung 4-42: Serie von ^1H -NMR-Spektren a) vor Zugabe der Base Kalium-*tert*-Butanolat mit Signalen des Prämonomers **PM**, b)-d) nach Zugabe der Base und vor der Bestrahlung mit UV-Licht mit Signalen von PM und dem Chinodimethan **Q** sowie e)-f) während der Belichtung mit UV-Licht (320- 400 nm) mit Signalen des Präpolymers Pre und dem eliminierten PPV.

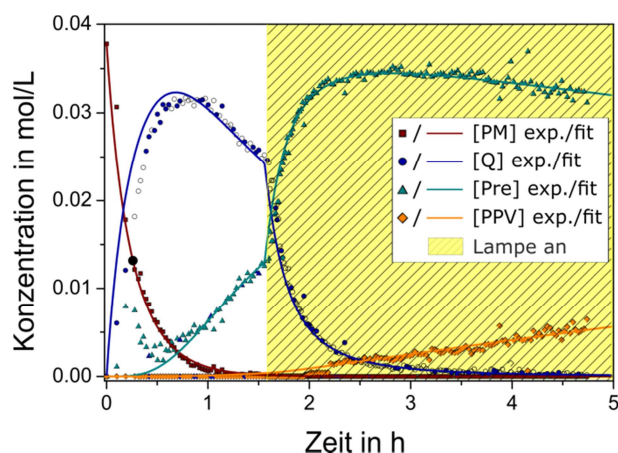


Abbildung 4-43: Konzentrationsverläufe der beteiligten Spezies, extrahiert aus Signalintegralen der ^1H -NMR-Spektren, in der Gilch-Kaskade bei $-74\text{ }^\circ\text{C}$ vor und während der kontinuierlichen Bestrahlung mit UV-Licht (320-400 nm) (gelb hinterlegter Bereich). Der Konzentrationsverlauf wurde mit einem numerischen Modell der thermischen Gilch-Kaskade basierend auf ^[174] modelliert. Das hier verwendete Modell ist mit zusätzlichen Ratengleichungen für die zusätzlich auftretenden photochemischen Reaktionen angepasst worden.

gewählten Temperatur durchläuft die Konzentration des Chinodimethans ein Maximum, sodass angenommen werden muss, dass bei dieser Temperatur die thermische Polymerisation nicht vollständig unterdrückt ist (Abbildung 4-43). Nach Einschalten der Lichtquelle wird allerdings ein deutlich beschleunigter Abbau der Chinodimethan-Konzentration und gleichzeitig eine beschleunigte Bildung des Präpolymers beobachtet (Abbildung 4-43).

Ein Vergleich der Reaktionsraten der thermischen und photochemischen Umwandlung des Chinodimethans zum Präpolymer zeigt, dass die Konzentrationszunahme des Präpolymers während der Belichtung schneller als bei der thermischen Polymerisation ist.

Aus diesen Beobachtungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die Absorption von UV Photonen durch Chinodimethan Moleküle regt diese in einen elektronisch angeregten Zustand an, sodass a) eine Dimerisierung erfolgt oder b) ein aromatisches Diradikal gebildet wird. In beiden Fällen kann ein Kettenwachstum initiiert werden.
- Die im Vergleich zur thermischen Polymerisation erhöhte Bildungsrate des Präpolymers zeigt, dass nicht nur die Initiierung(srate) der Kaskade durch UV Bestrahlung ermöglicht bzw. beschleunigt wird, sondern dass auch die Kettenwachstumsrate erhöht ist. Daher muss angenommen werden, dass auch das Kettenwachstum durch Bestrahlung mit UV-Licht gefördert wird.

In einem zweiten Experiment wird die Belichtung nur in einem begrenzten Zeitraum durchgeführt und anschließend die Zusammensetzung der Reaktionsmischung weiter verfolgt (Abbildung 4-44). Um die thermische Polymerisation weiter als in vorhergegangenen Experiment zu unterdrücken, wird die Temperatur auf $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgesenkt. Dadurch wird die Umwandlungsrate des Prämonomers ebenfalls erniedrigt. Nachdem ein ausreichend großer Anteil des Chinodimethans **Q** vorliegt, wird die Reaktionsmischung für 15 Minuten mit UV-Licht bestrahlt. Auch bei diesem Experiment wird beobachtet, dass während der Bestrahlung der Anteil an Chinodimethan ab- und der des Präpolymers zunimmt. Da während und nach der Belichtung noch Prämonomer in der Mischung vorhanden ist, wird zunächst erwartet, dass der Anteil an Chinodimethan nach Ausschalten der

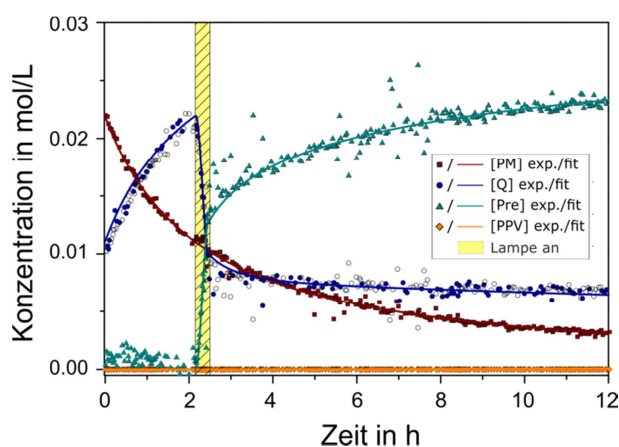


Abbildung 4-44: Konzentrationsverläufe der beteiligten Spezies in der Gilch-Kaskade bei $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ vor, während und nach der 15 minütigen Bestrahlung mit UV-Licht (320-400 nm) (gelb hinterlegter Bereich). Der Konzentrationsverlauf wurde mit einem numerischen Modell der thermischen Gilch-Kaskade basierend auf ^[174] modelliert. Das hier verwendete Modell ist mit zusätzlichen Ratengleichungen für die zusätzlich auftretenden photochemischen Reaktionen angepasst worden.

Lichtquelle durch Umwandlung des Prämonomers wieder zunimmt, da von Kuch *et al.*^[47] postuliert wurde, dass das Kettenwachstum nur bei Belichtung beobachtet wird. Dies wird nicht beobachtet. Stattdessen bleibt der Anteil an Chinodimethan weitgehend konstant, während die Konzentration an Prämonomer abnimmt und die Konzentration an Präpolymer weiter zunimmt. Diese Beobachtung zeigt, dass das Kettenwachstum selbst bei Temperaturen stattfindet, bei denen thermische Gilch-Kaskade kein Polymer liefert. Daher muss angenommen werden, dass die Unterdrückung der thermischen Polymerisation bei tiefen Temperaturen vor allem auf eine Unterdrückung der Initiierungsreaktion (Dimerisierung) zurückzuführen ist und weniger auf die Unterdrückung von Kettenwachstumsreaktionen.

F.6 Fazit

Die Untersuchung des gezeigten Systems zur photochemischen Polymerisation eines Gilchprämonomers **PM** liefert Ergebnisse, die für einen erfolgreichen Einsatz dieses Ansatzes äußerst hilfreich sind.

Die Charakterisierung der Photolyse-Eigenschaften des Prämonomers **PM** zeigt, dass auch die photochemische Gilch-Route (nur) baseninduziert abläuft. Die Photolyse des Prämonomers zu 1-(Brommethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)-4-methylbenzol **2** läuft bei Raumtemperatur langsamer ab, als die Erzeugung des Chinodimethans **Q** bei tiefen Temperaturen. Daher kann angenommen werden, dass eine Photolyse des Prämonomers **PM** während der Tieftemperatur-Photopolymerisation nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die identifizierten Photolyseprodukte zeigen jedoch die Reaktionsfreudigkeit eines Benzylradikals **1** mit dem Lösemittel THF, sodass diese Reaktion als Modell für die Interaktion von wachsenden Polymerketten mit dem Lösemittel angesehen werden kann.

Die Untersuchung der Photopolymerisation selbst zeigt, dass durch Belichtung sowohl die Dimerbildung als auch das Kettenwachstum im Vergleich zu den thermischen Analoga beschleunigt sind und die Polymerisation nicht wie von Kuch *et al.*^[47] beschrieben an und ausgeschaltet werden kann. Nichts-desto-Trotz bietet die UV-Licht induzierte Gilch-Route bei tiefen Temperaturen sehr großes Potential als besser kontrollierbaren Synthese-Route hin zu PPVs.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Der gezeigte Aufbau kann prinzipiell zur Beobachtung aller photochemischen Reaktionen eingesetzt werden, die bei der gegebenen Belichtungsintensität in einem sinnvollen zeitlichen Rahmen (definiert durch die verwendeten NMR-Experimente) ablaufen. Der modulare Aufbau bietet die Möglichkeit die Belichtung der Probe definiert zu steuern und liefert auch über lange Belichtungszeiten eine für die Reaktionsbeobachtung hinreichend stabile Belichtung der Probe. Die zugänglichen Wellenlängenbereiche und Lichtintensitäten sind dabei durch a) die verfügbaren LEDs und b) durch den verwendeten Wellenleiter vorgegeben. Der derzeit verwendete Wellenleiter weist unterhalb 350 nm hohe Dämpfungswerte auf, sodass für die Belichtung bei kleineren Wellenlängen zunehmend stärkere Lichtquellen notwendig wären, um ähnlich hohe Lichtströme wie für Wellenlängen größer 350 nm zu erreichen. Daher wäre für die Untersuchung bei kleineren Wellenlängen beispielsweise ein modifizierter Probenkopf mit der Lichtquelle in Nähe des Messbereichs evtl. sinnvoller. Der derzeitige Trend in der photochemischen Forschung geht jedoch eher zur Verwendung langwelligeren Lichts.^[299] Dies hat den Grund, dass UV-Licht durch seine (verglichen mit sichtbarem Licht) hohe Energie für eine Anwendung im medizinischen Bereich ungeeignet ist. Für medizinische Zwecke wären photochromen Systeme am sinnvollsten einsetzbar, die im infraroten Wellenlängenbereich absorbieren, da NIR Licht im sogenannten biologischen Fenster (650-1450 nm) vergleichsweise tief in organisches Gewebe eindringen kann.^[271-274] Der präsentierte Belichtungsaufbau lässt sich prinzipiell durch Verwendung von NIR-Lichtquellen und entsprechender Wellenleiter auch zur Bestrahlung von NMR-Proben mit infraroter Strahlung nutzen. Diese würde die Möglichkeit eröffnen Untersuchungen von beispielsweise NIR-photochromen Diarylethenen^[300] oder Spiropyran-Systemen^[102] mittels *in situ* NMR-Experimenten durchzuführen. Auch für die Verwendung in *smart materials* werden photochrome Systeme gesucht, bei denen die entsprechenden photochemischen Reaktionen durch sichtbares Licht induziert werden, um beispielsweise Zersetzungsreaktionen durch UV-Licht zu vermeiden. Im Sinne dieser Entwicklung ist das Argument einer eingeschränkten Verwendbarkeit des gezeigten Aufbaus vernachlässigbar.

Das breite Anwendungsspektrum des Aufbaus kann anhand der gezeigten Ergebnisse nachvollzogen werden. In den gezeigten Projekten wurden NMR-Parameter wie chemische Verschiebungen und heteronukleare Korrelationen erfasst. So wurden beispielsweise zuvor unbekannte ¹³C chemische Verschiebungen erhalten. Für künftige Arbeiten ist die Anwendung auf andere Heterokerne wie ¹⁵N denkbar und je nach zu untersuchendem System auch von Relevanz.

Die Aufnahme quantitativer Spektren erlaubt zudem die Verarbeitung von Signalintegralen zu Konzentrations-Zeitprofilen während der Belichtung und in anschließenden Dunkelphasen. Erstmals wurde dieses Verfahren auf die Photochromie von Spiropyran- und -oxazin-Polynorbornen (Projekt B) in Lösung angewendet.

Ebenfalls gelang die Untersuchung der Photochromie eines Azobenzol-1,3,5-benzoltricarboxyamids (Projekt C). Hierbei konnte durch *in situ* NMR Messungen der Anteil der vier beteiligten Konfigurationsisomere gemessen und mit Hilfe eines kinetischen Modells untersucht werden. Eine Diskriminierung der einzelnen Konfigurationsisomere dieses Systems wäre nur mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie schwierig, da die Absorptionsbanden der Isomere keine hinreichende Separation aufweisen. Dies zeigt, dass *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente

komplementär eingesetzt werden können, wenn Systeme untersucht werden, bei denen Isomere auftreten, deren optische Eigenschaften sehr ähnlich sind.

Das gezeigte BTA wurde ursprünglich dargestellt, um Untersuchungen zu photoresponsiven Alignmentmedien für die Messung von residualen Dipolaren Kopplungen (RDCs) durchzuführen. Für die Messung von RDCs werden sowohl eine isotrope als auch eine anisotrope NMR-Probe benötigt. Daher besteht im Arbeitskreis Thiele die Hoffnung, dass ein photoresponsives Alignmentmedium gefunden werden kann, welches durch Belichtung reversibel von einem isotropen und in einen anisotropen Zustand überführt werden kann. Obwohl das in Projekt C vorgestellte BTA nicht für diesen Zweck eingesetzt werden konnte, stellen die in dieser Dissertation erhaltenen Erfahrungen hinsichtlich Lichtintensitäten und Stabilität von Photonenflüssen bei der Belichtung von NMR-Probe eine wichtige Grundlage für die Nutzung von photoresponsiven Alignmentmedien dar.

Wie in Projekt B, C und D dargestellt, ist die Korrelation von NMR und UV/Vis Daten hilfreich für das Verständnis des untersuchten Systems. In Projekt D sind aktuelle Forschungsergebnisse zu photochromen Azopyrimidinen gezeigt. In der abgedruckten Veröffentlichung wird gezeigt, dass die Kombination von UV/Vis-Spektroskopie und *in situ* Belichtungs-NMR-Experimente komplementäre Ergebnisse bei der Untersuchung von photochromen Systemen liefern können. Gelingt es den gezeigten *in situ* Belichtungs-Aufbau hinsichtlich der in der NMR-Probe anliegenden Photonenflüsse besser zu charakterisieren bzw. diese reproduzierbarer zu steuern, so bietet sich die Möglichkeit aus NMR-Experimenten photochemische Parameter wie Photonen-Quantenausbeuten und molare Absorptionskoeffizienten zu bestimmen.

Im Sinne der Reproduzierbarkeit und besserer Vergleichbarkeit wäre ein kombinierter UV/Vis/NMR Ansatz wünschenswert. Ein derartiger Ansatz wurde beispielsweise von Koeppel *et al.* und Tolstoy *et al.* präsentiert.^[301-302] Bei diesem Ansatz ist eine Modifizierung des Probenkopfs erforderlich und die Messung der UV/Vis Spektren erfolgt von den NMR-Spektren räumlich getrennt. Bei den dort präsentierten Systemen ist dies vernachlässigbar, da keine photochemischen Reaktionen beobachtet werden. Für die Messung von UV/Vis/NMR Korrelationen photochemischer Reaktionen wäre jedoch eine Absorptionsmessung dort notwendig, wo die Probe auch tatsächlich durch Belichtung zur Reaktion gebracht wird. Die in dieser Arbeit gelegten Grundlagen und der präsentierte Aufbau ließen sich prinzipiell durch Einbringen einer entsprechenden UV/Vis-Messsonde mit möglichst kleinem Strahlengang und definierter Pfadlänge erweitern. So wäre die synchrone Messung von UV/Vis-Absorptions- und NMR-Spektren möglich.

Dies könnten auch zur Untersuchung von *Photobleaching* Prozessen (dem Verblässen) in photochromen Systemen eingesetzt werden. In UV/Vis Absorptionsspektren kann bei solchen Prozessen eine Abnahme der Absorbanz beobachtet werden, die Identifizierung von Abbau-Produkten erfordert in der Regel aber die Verwendung anderer Methoden. In *in situ* Belichtungs-NMR-Experimenten könnten an dieser Stelle Hinweise zur Struktur von Abbau-Produkten liefern, selbst wenn diese keine Chromophore enthalten.

Die in den Projekten E und F dargelegten Ergebnisse demonstrieren die Anwendbarkeit des Aufbaus auch auf (farbstoffsensibilisierte) photokatalytische Reaktionen. Die *in situ* Messung von Reaktionsraten bei verschiedenen initialen Konzentrationen der Reaktanten oder bei verschiedenen Lichtintensitäten gewährt die tiefergehende Untersuchung von komplexen Katalysezyklen. Für eine

selenvermittelte photochemische Laktonisierung konnte so die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration eines Selenintermediates und der Lichtintensität untersucht werden.

Die Untersuchung der photochemischen Gilch-Kaskade zur Erzeugung eines Poly(*para*-phenylenvinyl)s (PPV) und die Untersuchung der Photolyse des entsprechenden Prämonomers liefert tiefgehende Erkenntnisse in welche der Reaktionsschritte der Kaskade durch Belichtung eingegriffen wird. Die erhaltenen Erkenntnisse sind ein weiterer Schritt hin zur Erzeugung von PPVs über eine kontrollierbare Synthese-Route.

6. Experimentaltteil

Im Folgenden Abschnitt werden zunächst Materialien, Chemikalien, Geräte und Software beschrieben, die allgemein zur Durchführung und Auswertung der Experimente verwendet wurden. In nachfolgenden Abschnitten werden projektspezifisch Angaben angeführt.

6.1. Allgemeines

6.1.1. Verbrauchsmaterial:

Zum Aufziehen von Flüssigkeiten sind Norm-Ject® Spritzen der Firma Henke Sass Wolf und Sterican® Kanüle der Firma Braun (Aussendurchmesser 0,8 mm) mit 120 mm Länge verwendet worden.

6.1.2. Lösemittel:

Alle NMR Lösemittel wurden von Sigma Aldrich in 0,5 oder 0,75 mL Ampullen bezogen und sind verwendet worden wie erhalten. Wird abweichende vorgegangen, so wird dies in den projektspezifischen Abschnitten erläutert.

6.1.3. NMR-Spektroskopie:

Alle NMR-Spektren sind auf folgenden NMR-Spektrometern aufgenommen worden:

- An einem Bruker Avance III HD mit 700.173 MHz Protonen-Resonanzfrequenz, ausgerüstet mit einem 5 mm QCI ($^1\text{H}/^{19}\text{F}$, $^{13}\text{C}/^{15}\text{N}/^{31}\text{P}$) Cryo-Probenkopf mit z-Gradient.
- An einem Bruker Avance III HD mit 600.3 MHz Protonen-Resonanzfrequenz, ausgerüstet mit einem TBI ($^1\text{H}/^{31}\text{P}$, BB) Probenkopf mit z-Gradient. Die Temperierung am Avance III Spektrometer erfolgte mit einer BCU-Xtreme.
- An einem Bruker Avance III HD mit 400.1 MHz Protonen-Resonanzfrequenz, ausgerüstet mit einem 5 mm BBFO (^1H , BB/ ^{19}F) Probekopf mit z-Gradient. Die Temperierung am Avance III Spektrometer erfolgte mit einer BCU-Xtreme.

Sofern nicht anders beschrieben, sind alle Spektren bei einer Temperatur von 300 K gemessen worden. Falls nicht abweichend beschrieben, wurde auf das ^2H -Signal des verwendeten Lösemittels gelockt. Die Proben wurden während den Messungen nicht rotiert.

6.1.4. AAV zur Probenvorbereitung für Belichtungsexperimente:

In Anlehnung an die Literatur^[228], wird zur Belichtung von NMR-Proben im NMR-Spektrometer die zu untersuchende Verbindung in 420 bis 450 μL Lösemittel gelöst und mittels einer Spritze oder Kolbenhubpipette, der Firmen Carl Roth und NeoLab, in ein dünnwandiges 5 mm NMR-Röhrchen (507-PP, Wilmad LabGlass) überführt. Anschließend wird ein Koaxial Einsatz (Wilmad LabGlass, WGS-5BL) so in das Röhrchen geschoben, dass der Einsatz bis zum Boden des Röhrchens reicht. In das Innere des Einsatzes wird der angeraute Wellenleiter (siehe Kapitel 6.2.4) eingesetzt und mit

Parafilm umwickelt. Auch hierbei ist zu beachten, dass der Wellenleiter bis zum Boden des Einsatzes reicht.

Die Probe kann bei ausgeschaltetem Luftstrom am Wellenleiter in das Spektrometer eingelassen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass der Wellenleiter nicht den Sensor am Kopf des Shimrohres blockiert und so eine falsche Position der Probe angenommen wird. Der Wellenleiter übt auf die Probe teilweise einen Zug nach oben aus, sodass ein, im Vergleich zum Kunststoffspinner, schwerer Keramikspinner verwendet werden muss, um die Probe stabil im Probenkopf zu halten.

6.1.5. Datenaufnahme und Prozessierung:

Sofern nicht anders beschrieben werden Pulssequenzen aus der Bruker Standard Bibliothek verwendet. Relevante Aufnahme- und Prozessierungs-Parameter sind in den Abschnitten der einzelnen Projekte detailliert angegeben.

Prozessierung von pseudo-2D Datensätzen:

Die Prozessierung von pseudo-2D Spektren erfolgte mit einem Makro, welches einzelne Reihen aus der pseudo-2D Datenebene in neue 1D Datensätze speichert. Dabei wird automatisch die Phase und die Basislinie korrigiert. Serien von ^1H Spektren werden mit dem Bruker Makro „intser“ integriert und die resultierenden Werte als ASCII Dateien gespeichert.

6.1.6. UV/Vis-Spektroskopie:

Alle UV/Vis Spektren sind auf einem JASCO V-630 Spektrophotometer aufgenommen worden. Für die Messungen wurden Quartzglasküvetten der Firma Hellma Analytics mit Schichtdicken von 1 cm (Typ 110-QS), 1 mm (Typ 110-QS) oder 0,01 mm (Typ 106-QS) verwendet.

Allgemein ist zunächst ein Spektrum des reinen Lösungsmittels aufgenommen und für eine Basislinienkorrektur herangezogen worden. Die Messung der Spektren erfolgte mit der Software Jasco Spectra Manager (Version 2.10.01). Die erhaltenen Spektren wurden als ASCII Dateien exportiert und mit Origin (Version 8.6) geplottet.

6.1.7. Lichtquellen:

Zur Belichtung von NMR-Proben wurden entweder eine Breitbandlampe der Firma Lumatec (Lumatec Superlite 410) oder LEDs mit hoher Lichtintensität im UV (Tabelle 6-1) oder im sichtbaren Spektrum (Tabelle 6-2) verwendet.

Tabelle 6-1: Verwendete LEDs mit Emission im UV-Bereich.

Bezeichnung	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]	I_{Emission} [mW]	Strom [mA]
Nichia SMD LED UV NCSU276A	365	780	Bis 500
Nichia SMD LED UV NCSU275	365	370	Bis 500
Nichia SMD LED UV NCSU275	385	370	Bis 500
Nichia SMD LED UV NCSU033b	365	325	Bis 500

Tabelle 6-2: Verwendete LEDs mit Emission im sichtbaren Spektrum.

Bezeichnung	$\lambda_{\text{Emission}}$ [nm]	I_{Emission}	Strom [mA]
Luxeon Z, grün	530	106 lm @ 500 mA	500 (max 1000)
Luxeon Z, blau	470	50 lm @ 500 mA	500 (max 1000)
Luxeon Z, royal blau	447	823 mW	500 (max 1000)

6.1.8. Photometrie:

Quantifizierbare Emissionsspektren verschiedener Lichtquellen wurden mittels einer Ulbricht-Kugel (Avantes, AVASPHERE-50-IRRAD) und einem kalibrierten UV/Vis-Detektor (Avantes, AVASPEC-ULS3648) gemessen. Zur Aufnahme der Spektren wurde die Software AvaSoft 8 (Version 8.1.5.3) verwendet. Die Messungen erfolgten im „Absolute Irradiance“ Modus mit variabler Integrationszeit. Die Integrationszeit wird so lang wie möglich ausgewählt, ohne dass eine Sättigung des Detektors auftritt. Für die direkte Messung von LEDs werden Integrationszeiten im Bereich von 10 bis 100 μs verwendet. Bei der Messung mit Wellenleiter müssen die Integrationszeiten entsprechend erhöht werden und liegen in der Größenordnung von 100 bis 500 ms. Vor der Aufnahme eines Emissionsspektrums wurde eine Dunkelmessung mit der gleichen Integrationszeit durchgeführt. Die erhaltenen Emissionsspektren wurden als ASCII Datei exportiert und mit Origin (Version 8.6, 32 Bit) geplottet.

6.1.9. Photochemische Aktinometrie: *ortho*-Nitrobenzaldehyd Photo-Redox-Reaktion

In Anlehnung an die Literatur^[137], wird *ortho*-Nitrobenzaldehyd in deuteriertem Dichlormethan gelöst (Tabelle 6-3). Anschließend wird die Lösung gemäß der AAV (6.1.4) zur Belichtung vorbereitet. Nach Vorbereiten des Spektrometers wird eine pseudo-2D Datensatz mit 64 ^1H -NMR-Spektren, mit einem zeitlichen Abstand von einer Minute zwischen den Einzelspektren, aufgenommen. Nach der Aufnahme der ersten zwei Spektren wird die LED mittels Timer für 60 min eingeschaltet.

Tabelle 6-3: Einwaagen an *ortho*-Nitrobenzaldehyd und eingesetzte Volumina an deuterierten Dichlormethan sowie die daraus resultierenden Konzentrationen der Aktinometerlösungen:

Ansatz #	m <i>o</i> -NO ₂ -benzaldehyd [mg]	V CDCl ₂ [mL]	Konzentration [mmol/L]
1	4,52	2,0	14,89
2	14,14	1,45	64,57
3	64,41	0,45	947,7

Die zeitabhängige Konzentration des *o*-Nitrobenzaldehyds wird durch Integration der Protonensignale bei 8,5 ppm (*o*-NO-Benzoesäure) und 8,15 ppm (*o*-NO₂-Benzaldehyd) berechnet.

$$C_{o\text{-NO}_2\text{-Benzaldehyd}}(t) = \left(\frac{I_{o\text{-NO}_2\text{-Benzaldehyd}}}{I_{o\text{-NO}_2\text{-Benzaldehyd}} + I_{o\text{-NO-Benzoesäure}}} \right) \cdot C_{o\text{-NO}_2\text{-Benzaldehyd}}(0)$$

Die Steigung m des Konzentrationszeitverlaufs wird durch eine lineare Anpassung bestimmt. Gemäß der Literatur berechnet sich der Photonenfluss I_0 nach Gleichung aus der Steigung m und der Photonen-Quantenausbeute Φ (0,5 in CH_2Cl_2 bei RT).^[129,137]

$$I_0 = \frac{m}{\phi}$$

6.1.10. Charakterisierung des NMR-Röhrchens als Photoreaktor

Zunächst wird eine Stammlösung von Bromthymolblau in einem Wasser/Ethanol-Gemisch hergestellt. Hierzu werden 5 mg (8,01 μmol) Bromthymolblau in einen 10 mL Maßkolben überführt. Nach Zugabe von 1 mL Ethanol (96 vol%) wird der Maßkolben bis zur Eichmarke mit destilliertem Wasser aufgefüllt. Daraus resultiert eine 0,8 mM Lösung.

Von der resultierenden Lösung wird gemäß 6.1.6 ein UV/Vis-Spektrum in einer 1 mm Küvette aufgenommen.

Um die Absorption dieser Lösung im NMR-Röhrchen zu messen, wird der Wellenleiter mit Koaxial Einsatz in ein leeres NMR-Röhrchen eingeführt und die Lichtintensität mittels Ulbricht-Kugel gemessen, dabei wird das Signal über einen Zeitraum von 20 ms integriert. Es werden 64 Messungen akkumuliert. Als Lichtquelle wird eine 447 nm LED (Luxeon Z, royalblau) an einen 1 m langen Silica-Wellenleiter gekoppelt. Um nur Licht, welches seitlich aus dem Wellenleiter austritt, zu messen, wird ein schwarzes NMR-Deckelchen über den Boden des NMR-Röhrchens gesteckt. Die Prozedur wird für ein weiteres Röhrchen, gefüllt mit der Bromthymolblau-Lösung, wiederholt. Da die Lichtintensität sehr viel geringer ist, werden hier 64 Messungen akkumuliert und die Integrationszeit auf 150 ms erhöht.

6.2. Projekt A: Aufbau einer Apparatur zur Durchführung von Belichtungsexperimenten im NMR-Spektrometer mit LEDs

Die zur Belichtung von NMR-Proben verwendete Apparatur besteht aus mehreren Komponenten. Zum einen wird eine Steuerungselektronik für die LED benötigt und zum anderen muss die LED mit dem Lichtwellenleiter gekoppelt werden. Im Folgenden ist der Aufbau der Elektronik sowie des Kopplungsmechanismus erläutert. Anschließend wird die Verarbeitung von Wellenleitern aus Silica beschrieben.

6.2.1. Aufbau der Steuerelektronik

Für die Belichtung von NMR-Proben innerhalb des Spektrometers soll die Steuerung über den Spektrometer-Rechner und die Erfassung der Betriebsparameter der LED erfolgen. Daher soll die aufgebaute Elektronik folgende Funktionen erfüllen:

- Versorgung der LED mit einem geeigneten Konstantstrom
- Verbindung der LED mit dem Spektrometer-Rechner
- Steuerung der LED vom Spektrometer-Rechner via Relais
- Erfassung von Betriebsparametern der LED

6.2.1.1. Verwendung von Konstantstromquellen auf Platinen

Der Betrieb von LEDs erfolgt mittels einer Konstantstromquelle mit 500 bis 1000 mA Stromabgabe (Abbildung 6-1).

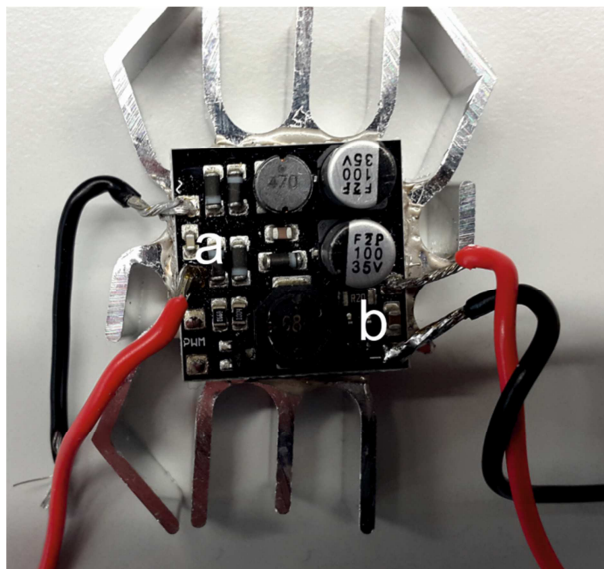


Abbildung 6-1: Lumitronix Konstantstromquelle mit 500 mA Stromabgabe, mit 12 V Versorgungsspannung an Position a und einer Konstantstromabgabe an Position b.

Solche Konstantstromquellen erfordern i.d.R. deutlich niedrigere Eingangsspannungen als 230 V. Daher werden diese über Steckernetzteile mit einer 12 V Ausgangsspannung und einer maximalen Stromabgabe von 2 A versorgt. Bei der Montage ist darauf zu achten, dass die Polung des Ausgangs nicht vertauscht wird.

Tabelle 6-4: Komponenten zum Betrieb einer LED.

Bauteil	Produktbezeichnung	Beschreibung
Konstantstromquelle	Lumitronix	Art.Nr. 95066 (LEDS.de)
Gleichstrom Steckernetzteile	Sunny Sys1308-2412-W2E	Modifiziert mit 4 mm Bananenstecker
Sicherheits-Laborbuchse	630967 (Conrad.de)	Einbau vertikal, Stift-Ø: 4 mm
Bananenstecker	BKL Electronic 072149-P	Stift-Ø: 4 mm Rot

In der ersten Generation wird das Steckernetzteil mit Bananensteckern versehen, um die Spannungsversorgung des LED-Devices zu gewährleisten. In der Weiterentwicklung wird die Gleichspannungsversorgung über DC-Buchsen und Stecker mit 5,5 mm Aussen- und 2,1 mm Innendurchmesser umgesetzt. Die Polung des Anschlusses wird dabei gemäß der Beschriftung der Netzteile (Innenleiter/Pin = +, Aussenleiter = -) gewählt.

Tabelle 6-5: Stromversorgung der LED mit Gleichstromsteckern.

Bauteil	Produktbezeichnung	Maße
Niedervolt-Steckverbinder Buchse, Einbau horizontal	BKL Electronic 075821	5,5 mm; 2,1 mm

6.2.1.2. Steuerung über Tinker Forge Module

Zur Steuerung der LED von einem Computer aus, werden Tinkerforge Logik-Bausteine verwendet (Abbildung 6-2). Die LED soll mittels eines Relais ein- bzw. ausgeschaltet werden können. Hierzu wird das Tinker Forge Erweiterungsmodul „Industrial Quad Relay“ genutzt. Dieses Modul kann bis zu vier Stromkreise mit einer maximalen Stromstärke von 1,2 A bei einer maximal Spannung von 30 V schalten.

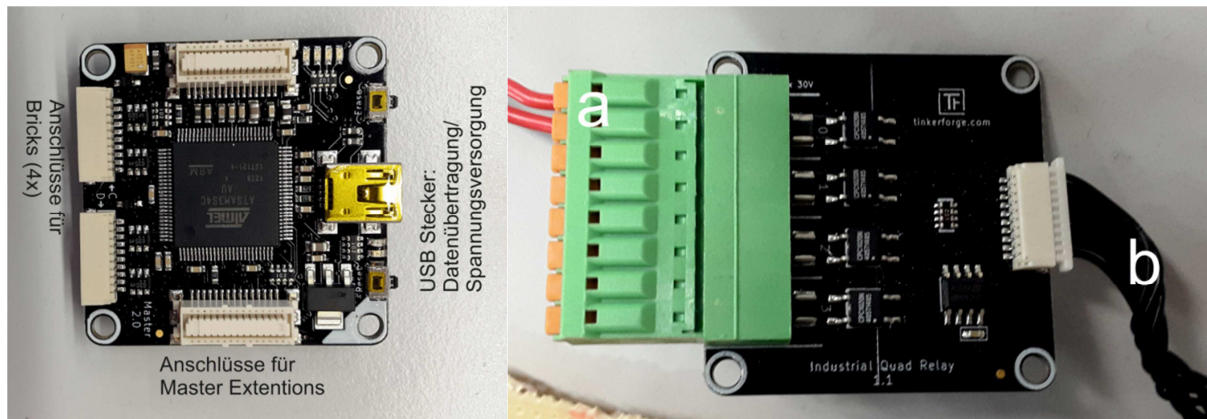


Abbildung 6-2: (Links) Tinker Forge Master Brick zur Steuerung von Erweiterungen und zur Verbindung mit einem Computer via USB-Verbindung. (Rechts) Relais Modul „Industrial Quad Relay“ zur Schaltung des LED Stromkreises a über das Tinker Forge Modul (Anschluss an Master Brick über Kabel b).

Der von der Konstantstromquelle abgegebene Strom, sowie die an der LED anliegende Spannung, kann durch ein in Reihe geschaltetes Tinker Forge Modul (Voltage/Current Bricklet) überwacht werden (Abbildung 6-3). Das Modul wird hinter dem Relais und vor der LED in Reihe geschaltet in den Schaltkreis integriert.

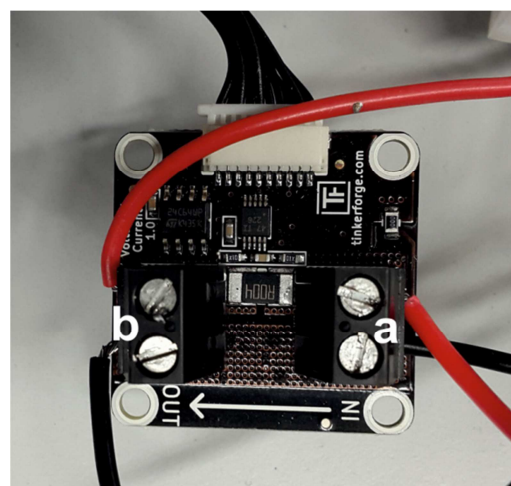


Abbildung 6-3: Tinkerforge Modul „Voltage/Current Bricklet“ zur Messung der an die LED anliegende Stromstärke und Spannung mit den Anschlüssen a zum Relais und b zur LED.

Durch einen zusätzlichen Baustein kann die Verbindung des Tinkerforge auch über Ethernet erfolgen (Abbildung 6-4). Für den Betrieb der LED am AVIII 600 Spektrometer und am AVIII 700

HD erfolgt eine Verbindung über Ethernet. Für Details zum Aufbau der Verbindung siehe 6.2.1.6 „Etablierung der Verbindung über USB oder Ethernet“.

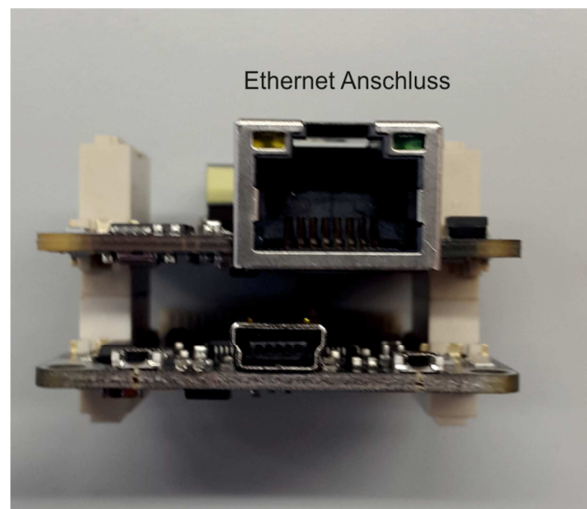


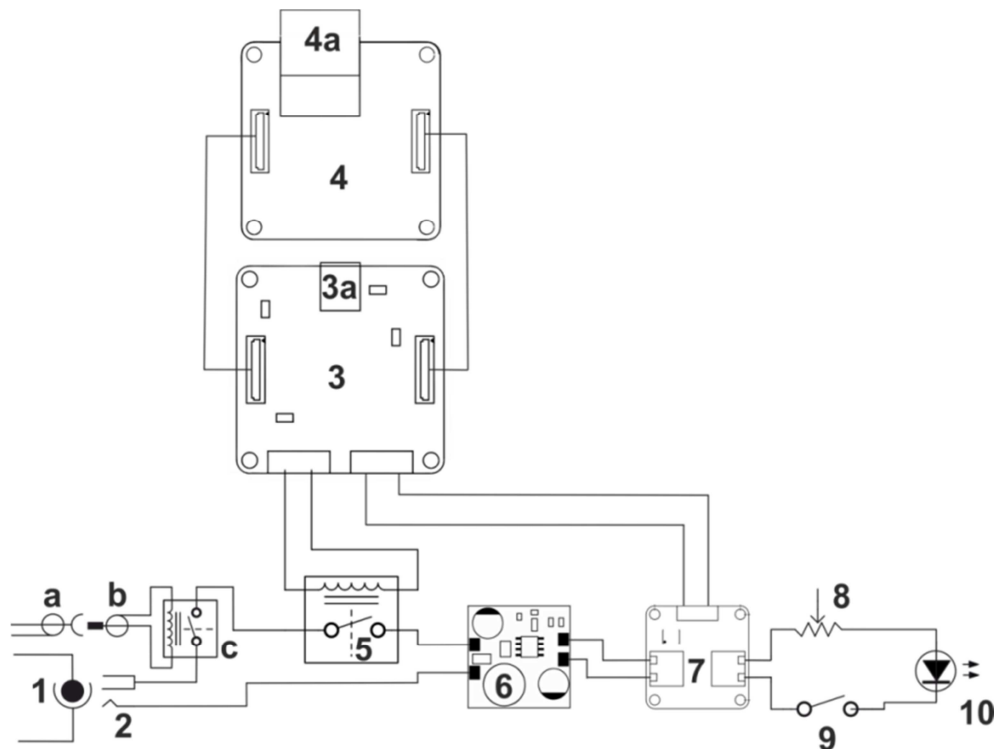
Abbildung 6-4: Stapel aus Master Brick und Ethernet Master Extension zur Ansteuerung des Tinker Forge via Ethernet-Verbindung.

Tabelle 6-6: Elektronische Komponenten zur Steuerung einer LED über einen Computer

Bauteil	Funktion
Tinkerforge Master Brick	Steuerung aller Bricks u. Bricklets, USB-Verbindung zum Spektrometer PC
Ethernet Master Extension	Verbindung via Ethernet, Derzeit in Betrieb: Variante ohne „POE – Power over Ethernet“, daher muss der Master Brick über den USB Anschluss mit 5 V versorgt werden, falls eine Verbindung über Ethernet erfolgt
Voltage/Current Bricklet	Erfassung des an die LED angelegten Stroms und der Spannung

6.2.1.3. Zusammenbau aller elektronischer Komponenten

Alle zuvor erläuterten Komponenten werden in einem Kunststoffgehäuse montiert und mit Kabeln verbunden (Abbildung 6-5). Hierbei werden die Steckerbuchsen, in welche die Bananenstecker des Netzteils eingesteckt werden können, mit den Eingängen der Konstantstromquelle (KSQ) verbunden. Der Pluspol des Ausganges der Konstantstromquelle wird über das Industrial Quad Relay mit dem Current/Voltage Bricklet verbunden. Der Minuspol wird direkt an das Current /Voltage Bricklet angeschlossen. Der Ausgang des Current /Voltage Bricklet wird mit beiden Polen an eine BNC Buchse angeschlossen. Beim Zusammenbau ist zu beachten, dass das Relais zur Schaltung der Gleichspannung vor der KSQ genutzt wird. Der Einbau hinter der KSQ führt dazu, dass nach Einschalten der LED eine Spannungsspitze von ca. 12 V an der LED anliegt, bevor die Spannung auf den Betriebswert von 3-4 Volt abfällt. Dies liegt daran, dass bei dieser Konfiguration die KSQ mit 12 V Gleichspannung versorgt wird, aber kein Strom abgenommen wird, sodass auch an den Ausgängen der KSQ ein Potential von 12 V anliegt. Bei Einbau des Relais vor der KSQ kann dies vermieden werden und die Spannung an der LED steigt bei Einschalten von 0 auf 3-4 V an. Zur Montage der Tinkerforge Module werden passende Abstandshalter und Schrauben mit M3 Gewinde



Schema 6-1: Schaltplan der aufgebauten LED-Steuerung mit (1) 12 V (2 A) Gleichstrom-Steckernetzteil mit Hohlstecker, (2) passende DC Steckerbuchse (5,5 mm aussen, 2,1 mm innen), (3) Tinker Forge Masterbrick mit USB-Anschluss (3a), mit dem Masterbrick verbundene Ethernet-erweiterung (4), 2A Relais (5) Konstantstromquelle (6) und Amperemeter (7). Drehpotentiometer (8), mechanischer Schalter (9) und die LED (10). BNC Verbindung (a und b) und zusätzliches Relais (c), über das die Apparatur mit TTL Signalen aus der Spektrometer-Konsole gesteuert werden kann.

verwendet. Das Tinkerforge Master Brick wird mit passenden Kabel sowohl an das Industrial Quad Relay und den Current /Voltage Bricklet angeschlossen. Neben den zuvor beschriebenen Hauptkomponenten werden weitere Teile in den Aufbau integriert. Zum einen wird zur Kühlung der Elektronik ein 4 cm Lüfter (12 V DC) eingebaut und in einer Parallelschaltung zur Konstantstromquelle betrieben. Zum anderen werden sowohl eine Kippschalter (15 A bei 125 V AC), als Notausschalter, und ein Drehpotentiometer (4 Watt, 100 Ohm) zur Regulierung des Stroms, welcher an der LED anliegt, verwendet. Der Kippschalter wird in die Verbindung zwischen Phasenanschluss des Netzteils und den Eingangs der Konstantstromquelle eingebaut. Das Drehpotentiometer wird zwischen Relais und Current/Voltage Bricklet eingebaut.

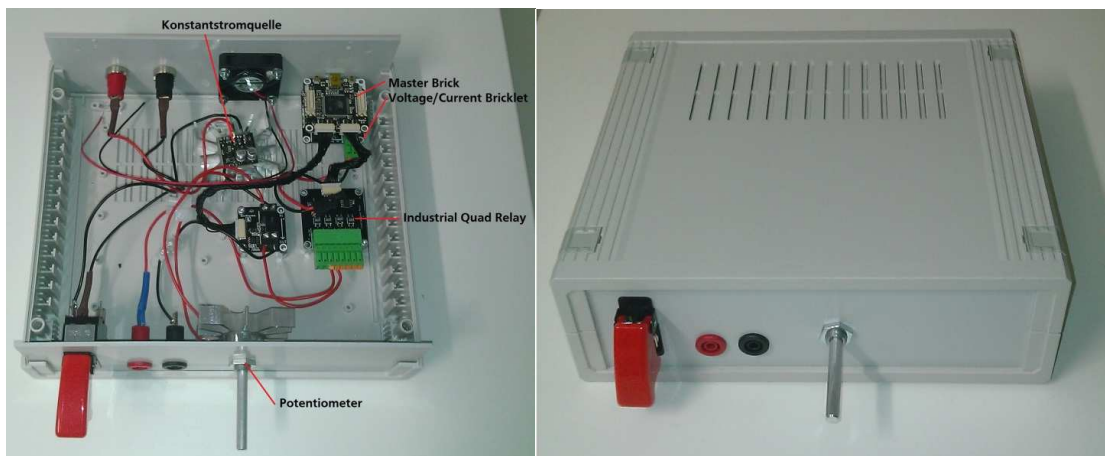


Abbildung 6-5: Version 1 der Steuerelektronik, mit Anschluss des Tinkerforge via USB Verbindung. Der Anschluss der LED an dieser Version erfolgt via Bananenstecker.

Tabelle 6-7: Verwendete Bauteile zum Zusammenbau einer Betriebsbereiten LED-Steuerung.

Bauteil	Produktbezeichnung	
Axiallüfter (Industrie)	Sunon MB40101V2-0000-A99	12 V/DC 11.89 m³/h (B x H x T) 40 x 40 x 10 mm
Euro-Gehäuse ABS Grau	WeroPlast 1010	150 x 80 x 50
4-Watt Drahtdrehwiderstände	TT Electronics AB 3104603999	Linear 100 Ω 4 W \pm 10 %
Kippschalter 2 x Aus/Ein rastend	SCI R13-28F-01	250 V/AC 10 A
Sicherheitsabdeckung Rot	SCI Sicherungskappe R17-10 RED	

In einer überarbeiteten Version der Elektronik wird die Verbindung des Tinkerforge mit dem Spektrometer via Netzwerk realisiert (Abbildung 6-6). Dazu wird ein zusätzliches Tinkerforgemodul eingebaut. In dieser überarbeiteten Version wird auch der Anschluss der LED so umgebaut, dass BNC Kabel zur Stromversorgung der LED verwendet werden können.

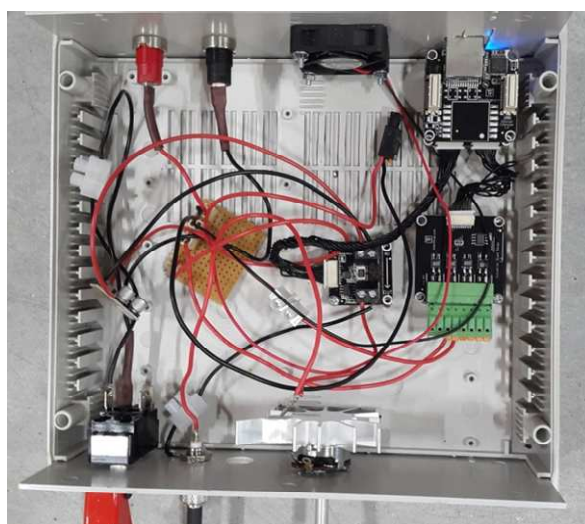


Abbildung 6-6: Überarbeitete Version der Steuerelektronik mit Tinkerforge Ethernet Master Extension und BNC Anschluss für die Stromversorgung der LED.

6.2.1.4. Variante der Elektronik zur Nutzung von TTL Signalen aus der Spektrometer Konsole

Im zuvor beschriebenen Setup, kann die LED aus der Tinkerforge Software gesteuert werden, wobei z.B. eine Timer Funktion erlaubt die NMR-Proben für eine definierte Zeit zu belichten. Eine Synchronisierung mit dem NMR Experiment, muss jedoch der Nutzer selbst erzeugen, indem der entsprechende Befehl zum Einschalten der LED zum korrekten Zeitpunkt gegeben wird. Daher ist eine hard- oder softwareseitige Synchronisierung zwischen LED-Steuerung und Spektrometer wünschenswert. Die Spektrometer-Software Topspin kann die Programmiersprachen *C* und *Python* kompilieren und so nutzerdefinierte Programme ausführen. Die Tinkerforge Module sind als offenes System zum Erlernen von Programmiersprachen und deren Nutzung zur Steuerung von elektronischen Systemen entwickelt worden und bieten daher die Möglichkeit über *C/C++*, *Java*,

Python und andere Schnittstellen angesteuert zu werden. Dies bietet theoretisch die Möglichkeit eine Softwareerweiterung für Topspin zu entwickeln, mit der LED-Steuerung und Spektrometer synchronisiert werden können, sodass im eigentlichen NMR-Experiment definiert wird, wann und wie lange die NMR-Proben belichtet werden soll. Hierbei tritt jedoch das Problem auf, das Topspin z.B. eine ältere Python Version (Python 2) nutzt, als für den Betrieb des Tinkerforge notwendig ist (Python 3). Daher können vom Hersteller verwendete offene Quellcodes nicht ohne großen Aufwand in Topspin implementiert werden.

Die zweite Möglichkeit der Synchronisierung zwischen LED und Spektrometer kann auf Hardware Ebene erfolgen. Hierbei wird die LED dann eingeschaltet, wenn ein entsprechendes Signal in der Spektrometer Konsole erzeugt wird. Zur Realisierung dieser Möglichkeit wird in einer zweiten LED-Steuerung ein zusätzliches Relais in den Schaltkreis integriert. Dieses wird durch ein Regelsignal mit Niederspannung, welches in der IPSO (Intelligent Pulse Sequenz Organizer) des Spektrometer erzeugt wird, geöffnet oder geschlossen. Dabei ist zu beachten, dass das TTL Signal standardmäßig auf hoch steht. Das Regelsignal kann aus der Pulssequenz (siehe Anhang 7.3 und 7.4) heraus angesteuert werden. Das TTL Signal wird zu Beginn der Pulssequenz auf „tief“ gesetzt.

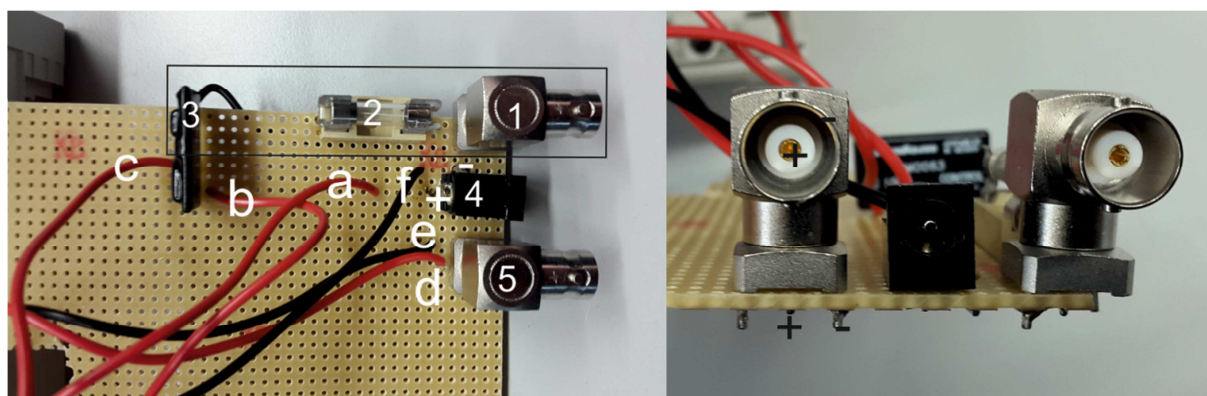


Abbildung 6-7: Schaltung zur hardwareseitigen Synchronisierung von LED-Steuerung und Spektrometer. Mit (1) BNC Anschluss zur Verbindung von IPSO und LED-Steuerung, einer (2) flinken 200 mA Feinsicherung zur Absicherung der Spektrometerelektronik vor hohen Strömen sowie einem (3) MOSFET Relais zur Steuerung der LED. Der Strom wird vom Netzstecker 4 über Kabel a über das Tinkerforge Relais und Kabel b zum MOSFET Relais 3 geleitet. Von dort über Kabel c zur Konstantstromquelle und über Kabel d zum BNC Anschluss für die LED. Der negative Pol der LED wird über Kabel e mit der Konstantstromquelle und diese über Kabel f mit dem negativen Pol des Netzsteckers 4 verbunden.

Tabelle 6-8: Verwendete Bauteile:

Bauteil	Produktbezeichnung
1	BNC-Steckverbinder Buchse, Einbau horizontal 50 Ω Telegärtner; Conrad.de Artikel-Nr.: 1090841
2	Sicherungshalter Feinsicherung 5 x 20 mm 6.3 A 250 V/AC; Conrad.de Artikel-Nr.: 533866
3	Halbleiterrelais Crydom DMO063 Last-Strom 3 A Schaltspannung 60 V/DC, Conrad.de Bestell-Nr.: 505082 - 62
4	Steckerbuchse, Einbau horizontal 5.5 mm 2.1 mm BKL Electronic; Conrad.de Artikel-Nr.: 737955

Im Schaltkreis sind nun insgesamt zwei Relais vorhanden. Das Tinkerforge Relais ist per Default offen (also nicht leitfähig), bis in der Tinkerforge Software der entsprechende Button gedrückt wird (wie bisher auch). Das zusätzliche Halbleiterrelais (DMO 063) Relais ist via BNC Kabel am IO Connector der IPSO angeschlossen. Per Default ist die Spannung dort auf high ($\sim 3,3$ V) und das Relais damit geschlossen (leitfähig). Damit kann die LED wie bisher auch ausschließlich über die Tinkerforge Software genutzt werden (Das BNC Kabel muss allerdings angeschlossen sein, damit am Relais 2 Spannung anliegt.)

6.2.1.5. Nutzung der Software BrickViewer zum Betrieb der LED-Steuerung

Zur Nutzung der Tinkerforge an einem Windows Rechner, ist die Installation zweier Programme notwendig. Zum einen muss die Software „BrickDeamon“ installiert werden. Diese stellt die notwendigen Treiber zur Verfügung und läuft im Hintergrund. Zum anderen wird die Software „BrickViewer“ installiert. Diese wäre nicht zwangsweise nötige, falls zur Steuerung des Tinkerforge andere Software genutzt würde. Im aktuellen Aufbau wird die Software aber zur Steuerung der LED eingesetzt.

Die Benutzeroberfläche zeigt neben aktuellen Verbindungseinstellungen jeweils einen Reiter für alle angeschlossenen Tinkerforge Module (Abbildung 6-8).

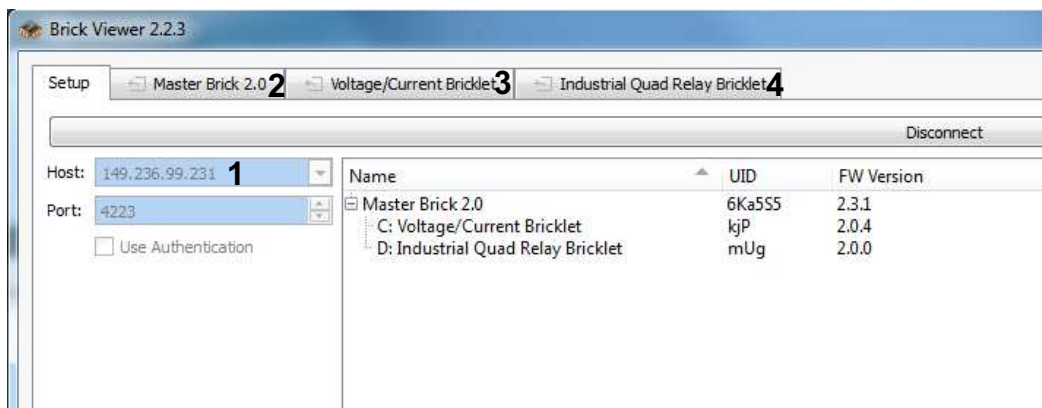


Abbildung 6-8: Startmenü Oberfläche der Tinker Forge Software „Brick Viewer“. Über die Reiter 2 bis 4 können die Einstellungen der einzelnen Bausteine angezeigt und verändert werden. Die Host Einstellung 1 wird entweder die IP-Adresse (für Verbindungen über LAN) oder „local“ (für Verbindung über USB) angegeben.

Im Reiter des Voltage/Current Bricklets (**Abbildung 6-9 4**) werden die aktuell gemessenen Ströme (**a**), Spannung (**b**) und die daraus berechnete elektrische Leistung (**c**) angezeigt. Dadurch kann vom Nutzer auch am Rechner nachverfolgt werden, ob die LED angeschaltet ist und mit normalen Betriebsparametern läuft.

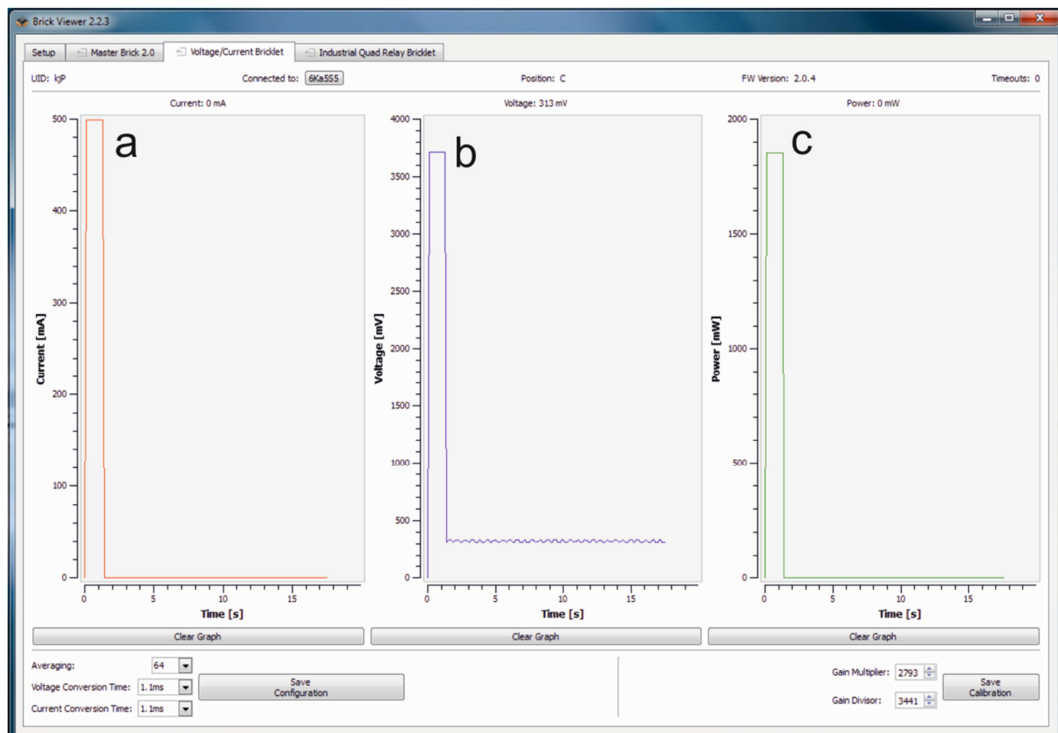


Abbildung 6-9: Oberfläche des Voltage/Current Bricklets mit gemessenem Strom (a), Spannung (b) und daraus berechneter elektrischer Leistung.

Im Reiter des angeschlossenen Relais (Abbildung 6-10), kann die LED an und ausgeschaltet werden. Die Timer Funktion des „Industrial Quad Relay“ Moduls ist gut dafür geeignet eine Probe für eine definierte Zeit zu belichten, ohne dass die Belichtung aktiv beendet werden muss.

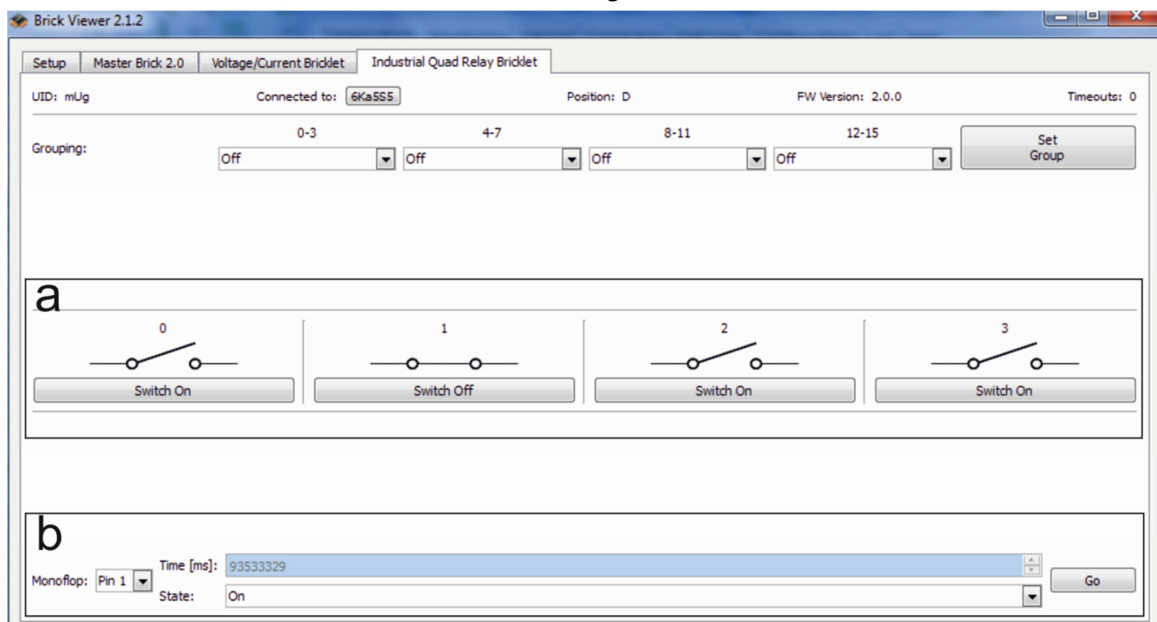


Abbildung 6-10: Oberfläche des Relais Moduls mit a) Schaltflächen zum Öffnen oder Schließen der vier auf dem Modul vorhandenen Relais und b) der Timer Funktion zum Öffnen oder Schließen eines Relais nach einer definierten Zeit.

6.2.1.6. Etablierung der Verbindung über USB oder Ethernet

Eine Verbindung von Computer und Tinker Forge Modulen kann prinzipiell immer über USB erfolgen, da jeder Tinker Forge Masterbrick einen USB Anschluss aufweist. Hierbei ist es jedoch

notwendig eine USB Kabel vom Spektrometerrechner zur Steuereinheit der LED zu verlegen. Da die Entfernung zwischen Rechner und Steuereinheit mehr als 5 Meter beträgt, ist es notwendig, die USB Signale zu verstärken. Daher wird für die Kommunikation von Rechner und Steuereinheit ein aktiver USB Switch benötigt, welcher das USB Signal zwischen zwei 5 Meter Kabeln verstärkt.

Die Verbindung von Spektrometer Rechner und den Tinker Forge Modulen, kann alternativ mittels einer sog. Tinker Forge Ethernet Master Extension erfolgen. Dabei kann a) eine Ethernetkabel vom Rechner zum Tinker Forge gelegt werden, oder b) der in der Spektrometer Konsole verbaute Netzwerkswitch kann als Knotenpunkt genutzt werden. Dies hat den Vorteil, dass kein zusätzliches Kabel vom Spektrometer zum Rechner verlegt werden muss.



Abbildung 6-11: (Links) Zusätzliches Ethernet Kabel, welches von der Spektrometer Konsole (hier AVIII HD 700) zur Steuereinheit der LED. (Rechts) Stapel aus Tinker Forge Master Brick und Ethernet Master Extension.

Die Master Extension wird auf das Master Brick aufgesteckt. Anschließend ist in der Brick Viewer Software im Master Brick Reiter eine Extension angezeigt (**Abbildung 6-12**). Zur Ansteuerung der Tinker Forge Bricks über Ethernet, muss softwareseitig eine statische IP Adresse aus dem Adressraum des Spektrometers eingetragen und gespeichert werden. Hierzu wird in der Think Forge Software Brick Viewer der Reiter „Master Brick“ aufgerufen und eine freie IP Adresse im entsprechenden Feld eingetragen. Nach einem Neustart, kann eine Verbindung der Bricks über Ethernet erfolgen. Der Anschluss des USB Kabels ist für die Spannungsversorgung des Master Bricks dennoch notwendig. Hierbei muss aber keine Verbindung zu einem PC bestehen. Das USB Kabel kann einfach an einen aktiven USB-Hub angeschlossen werden.

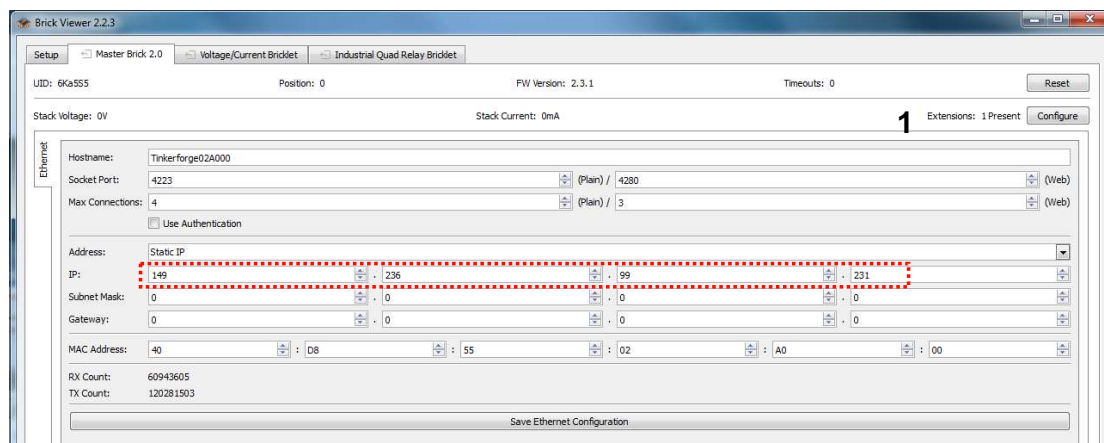


Abbildung 6-12: Oberfläche für die Verwaltung des Master Brick.

6.2.2. Aufbau der LED-Einheit

Alle LEDs werden auf Platinen verwendet und entweder so geliefert oder selbst verlötet (siehe Kapitel 6.2.2.2). Zur Abführung der im Betriebe entstehenden Wärme werden die LEDs auf den Platinen mittels Zwei-Komponenten-Wärmeleitkleber auf Aluminiumradiatoren aufgeklebt.

6.2.2.1. Vorbereitung spezieller LEDs zur Nutzung in der Belichtungsanlage

Manche der genannten LEDs (Nichia SMD LED UV NCSU276A) werden mit einer Linse aus flexiblem Kunststoff ausgeliefert, die eine Abstrahlung über einen möglichst großen Winkel bewirken soll. Dies ist für die Verwendung in der Belichtungsanlage ungünstig, da ein direkter Kontakt zwischen LED und Emitter gewünscht ist. Im Falle der Nichia SMD LED UV NCSU276A, besteht weiterhin das Problem, das zwei dünne Drähte in die Linse eingearbeitet sind, um den Emitter mit Strom zu versorgen. Ein einfaches Abschneiden der Kappe, wie von Feldmeier *et al.* beschrieben^[228], ist daher nicht möglich. An diversen LEDs dieses Types wurden Versuche unternommen die Kappe nur teilweise zu entfernen. Am wirkungsvollsten war dabei die Verwendung einer Kanüle, mit deren Hilfe ein Loch in die Kunststofflinse gebohrt wurde, welche groß genug war, um den Wellenleiter aufzunehmen. Diese Vorgehensweise bedeutet jedoch eine relativ hohe Verlustrate an LEDs, da der Emitter durch die Kanüle oder den Wellenleiter beschädigt werden kann. Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass der direkte Kontakt mit Sauerstoff aus der Luft der Lebensdauer der LED abträglich ist. Trotz der hohen Lichtintensität (780 mW), die diese LED bietet, wird von der weiteren Verwendung abgesehen, da der Aufwand für einen kontinuierlichen Betrieb unter gleichbleibenden Bedingungen nicht gewährleistet werden kann.

Als alternative Lichtquelle werden die LEDs des Typs Nichia SMD LED UV NCSU275 verwendet. Diese haben keine integrierte Linse und der Emitter ist von einer dünnen ($< 1\text{ mm}$) flachen Schicht eines Kunststoffs überzogen und eignet sich daher hervorragend für die direkte Kopplung mit einem Wellenleiter. Nachteil dieser LED ist jedoch die niedrigere Lichtleistung von 370 mW. Für Studien an Spiropyranen, -Oxazinen und Azobenzolen reichte diese Leistung jedoch aus. Bewegung des Wellenleiters auf der LED können nach längerer Gebrauchszeit der LED zur Beschädigung und „Erblinden“ der Oberfläche führen. Effekte auf die tatsächliche Emissionsleistung wurden nicht erfasst.

Falls höhere Lichtleistungen benötigt werden, könnte in Zukunft die LED Nichia SMD UV NVSU233A eingesetzt werden. Diese wurde bislang nicht verwendet, da bei diesem Modell eine flache ($\sim 1\text{ mm}$) Scheibe oberhalb des Emitters angebracht ist, sodass keine direkte Kopplung erfolgen kann. Auswirkungen der Entfernung der Scheibe wurden nicht getestet, dies könnte aber einen direkten Kontakt erlauben.

6.2.2.2. Verarbeitung von LEDs ohne vorgelötete Platinen

Für Emitter welche ohne Platine geliefert werden, werden 10 mm Alu Platinen des Typs NSW153 verwendet. Zum Auflöten der LED werden zunächst die inneren Kontakte auf der Platine mit einer dünnen Schicht Lötzinn überzogen. Der Emitter wird dann mit Hilfe einer feinen Pinzette in Position gebracht. Das Lötzinn wird durch Kontakt der Lötfläche und LötKolben neben dem Emitter

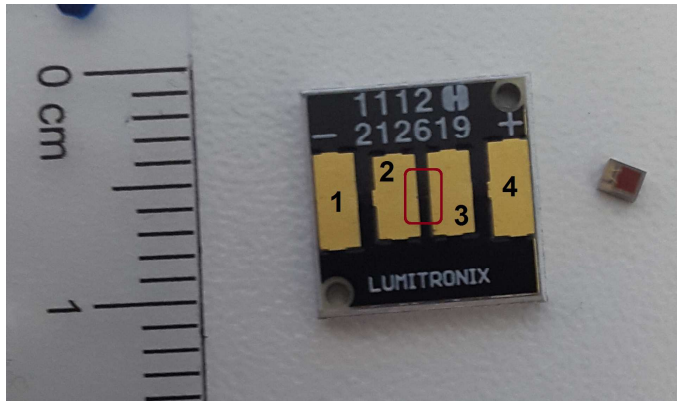


Abbildung 6-13: 10 mm Aluminium Platine mit Lötkontakten für 1 und 4 Anschluss an die Stromversorgung und 2 und 3 für den Emitter und Luxeon Z Emitter. Der Emitter wird auf der Platine im rot markierten Bereich positioniert.

verflüssigt. Zum Verlöten des zweiten Kontaktes ist das Festhalten mit Pinzette nicht mehr notwendig.

Defekte Emitter können „heiß“ oder „kalt“ entfernt werden. Zum „heißen“ Entfernen wird die Lötstelle mit dem LötKolben erwärmt und das Lot mit der Entlötpumpe abgesaugt. In der Regel kann der Emitter dann mit einer Pinzette abgelöst werden. Bei sehr gut verlöteten LEDs funktioniert dies manchmal nicht, da das Lot nicht vollständig entfernt werden kann (theoretisch könnte die gesamte Anordnung in einem Trockenschrank auf die entsprechende Temperatur gebracht werden, sodass das gesamte Lot flüssig wird).

Zum „kalt“ Entfernen wird der Emitter mit einer Zange gegriffen und abgedreht. In seltenen Fällen führt dies einer Beschädigung der Platine, sodass die Metallschicht der Kontakte irreparabel geschädigt werden und kein neuer Emitter aufgelötet werden kann.

6.2.3. Kopplung von LEDs oder Breitband Quellen mit Wellenleitern

Die Kopplung der Lichtquelle muss einfach und reproduzierbar erfolgen, sodass die Belichtung einer Probe unter vergleichbaren Bedingungen wiederholt werden kann. Im Folgenden sind zwei Ansätze detailliert beschrieben, wobei aktuell nur der Aufbau mit der LED montiert in ein Gehäuse verwendet wird.

6.2.3.1. Kopplung von LEDs und Wellenleitern bei Verwendung einer optischen Bank

Wellenleiter mit einem Kerndurchmesser von 1 mm können mittels unten gezeigtem Aufbau problemlos direkt an LEDs (montiert auf Aluminiumradiatoren (1)) gekoppelt werden (Abbildung 6-14). Die LED wird durch Einklemmen des Radiators auf M4 Gewindeschrauben (2) befestigt. Der Wellenleiter wird durch den SMA-Connector (3) bis zum Emitter geschoben. Durch Festziehen der Madenschraube in der Ferrule-Clamp (4) kann der Wellenleiter etwas eingeklemmt werden.



Abbildung 6-14: Optische Bank zur direkten Kopplung von Wellenleiter und LED.

Tabelle 6-9: Verwendete Komponenten:

Nummer	Bezeichnung
1	SMA905 Multimode Connector, Ø1580 µm Bore, SS Ferrule
2	Aluminum Breadboard, 100 mm x 150 mm x 12.7
3	PostMountable Ø2.5 mm Ferrule Clamp, M4Mounting Hole
4	Adapter with Internal M4 Threads and External M6 Threads

Dieser Aufbau ist in der Handhabung etwas kompliziert, falls eine LED getauscht werden muss, da die Position der LEDs auf ihren jeweiligen Kühlkörpern nicht exakt gleich ist. Daher muss beim Tausch die Ausrichtung überprüft und angepasst werden. Ebenfalls problematisch ist die fehlende Abschirmung des Aufbaus. Als Notlösung kann der Aufbau mittels eines Kartons abgedeckt werden, sodass kein UV oder sichtbares Licht zur Blendung führt.

6.2.3.2. Verbesserung der Kopplung von LED und Wellenleiter

Als Alternative werden LEDs auf Radiatoren in Kunststoffboxen montiert (Abbildung 6-15). Die Stromversorgung erfolgt nun nicht mehr mittels 1 mm Litze sondern über BNC Kabel (8). Durch Verwendung der Boxen können LEDs mit verschiedenen Wellenlängen in sehr kurzer Zeit ausgetauscht werden, da tatsächlich nur das Stromkabel und der Wellenleiter umgesteckt werden müssen. Eine neue Ausrichtung ist nicht notwendig. Der Wellenleiter (7) wird durch ein Kunststoffröhrchen (5) mit 1 mm Innendurchmesser in der korrekten Position gehalten. Das Kunststoffröhrchen wird auf der Seite der LED durch die in Abschnitt 6.2.3.1 beschriebene Ferrule Klammer (3/4) in Position gehalten. Auf der gegenüberliegenden Seite ist das Kunststoffröhrchen in einem FC/FC Mating sleeve (6) mit 2 mm Innendurchmesser fixiert.

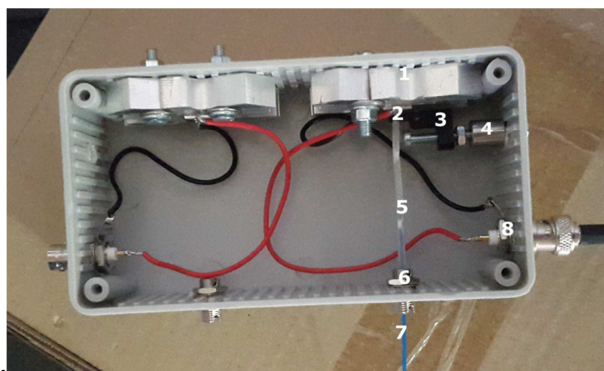


Abbildung 6-15: LED Aufbau in Kunststoffbox mit auf Aluminium Radiator (1) montierter LED (2).

Tabelle 6-10: Verwendete Bauteile:

Nummer	Bezeichnung
1	Fischer Elektronik Stern-Kühlkörper 51x51mm, LEDs.de Artikel 60003
2	LED
3	PostMountable Ø2.5 mm Ferrule Clamp, M4Mounting Hole
4	Adapter with Internal M4 Threads and External M6 Threads
5	Inneres Röhrchen eines Thorlabs 3.8 mm Furcation Tubing, Artikel-Nr. FT038
6	FC/FC Mating Sleeve, Wide Key (2.2 mm), D-Hole, Thorlabs.de Artikel-Nr. ADAFC1
8	BNC-Steckverbinder Buchse, Einbau vertikal 50 Ω
	Euro-Gehäuse 150 x 80 x 50 ABS Grau WeroPlast

6.2.4. Verarbeitung von Wellenleitern aus Silica

Für die Belichtung von NMR-Proben wird ein Silica Wellenleiter mit 1 mm Außendurchmesser (Thorlabs, BFH 48-1000) verwendet. Nach Kürzen des Wellenleiters auf die gewünschte Länge, wird dieser zunächst in einen geeigneten Schutzmantel (Thorlabs 3.8 mm Furcation Tubing, Artikel-Nr. FT038) mit 1,8 mm Innendurchmesser eingeführt. Die Enden des Wellenleiters sind durch das Kürzen sehr rau und teilweise ausgebrochen, sodass eine Kopplung nur ungenügend erfolgen kann. Daher wird das Ende, welches mit der Lichtquelle gekoppelt werden soll mittels verschieden grober Schleifpapiere (Thorlabs, 30 bis 0.02 μm Körnung) abgeschliffen. Die Rauigkeit der Faserenden kann mit einem Fasermikroskop (Thorlabs, Artikel-Nr. FS201) untersucht werden. Das zweite Ende des Wellenleiters, das zur Belichtung der NMR-Probe genutzt werden soll, wird in Anlehnung an die Literatur angeschliffen.^[228] Dazu wird zunächst der Kunststoffmantel des Wellenleiters mit Hilfe eines scharfen Skalpells entfernt. Hierfür wird das Skalpell in einem flachen Winkel ca. 5 cm vor dem Ende des Wellenleiters angesetzt. Nun kann ein Stück der Ummantelung abgeschnitten werden. Die verbleibende Ummantelung wird vorsichtig vom Wellenleiter abgetrennt und umgeklappt und kann dann abgeschnitten werden. Das nun freiliegende Silicamaterial wird vorsichtig von allen Seiten mit einem groben Schleifpapier (30 μm Körnung) angeschliffen.

6.3. Projekt B: Photochromie eines Norbornen substituierten Spiropyran und Oxazine und deren Homopolymere mittels NMR-Spektroskopie

6.3.1. Experimentelle Details zu Kapitel B.2

Die experimentellen Details zu Abschnitt B.2 können der abgedruckten Veröffentlichung und der elektronisch verfügbaren ESI (DOI: 10.1039/c5tc04054j) entnommen werden.

6.3.2. Probenpräparation

Die in Kapitel B.3 gezeigten Ergebnisse wurde mit Proben der folgenden Zusammensetzung erhalten. Diese wurden gemäß der AAV (6.1.4) präpariert und belichtet.

Tabelle 6-11: Zusammensetzung Spiropyran und -oxazin Proben.

Probe	Einwaage [mg]	Volumen DMF- <i>d</i> ₇ [mL]	Konzentration [mM]
Norbornen-Spiropyran	2,88	0,5	10,9
Norbornen-Spirooxazin	3,76	0,99	7,1

6.3.3. NMR-Experimente

Die Norbornen-Spiropyran wurde bei 600 MHz Protonenresonanzfrequenz und die Spirooxazinprobe bei 700 MHz vermessen. Für 1D ^1H Spektren wurden FIDs mit 64k komplexen Datenpunkten innerhalb von 2,7 s (600 MHz) bzw. 2,3 s (700 MHz) mit einer spektralen Breite von 20 ppm aufgenommen. Nach Zerofilling auf 128K Datenpunkte und Apodisierung mit einer Exponential-Funktion ($\text{LB} = 0,3 \text{ Hz}$) wurden die FIDs Fourier transformiert. Die resultierenden Spektren wurden manuell Phasen- und automatisch Basislinienkorrigiert. Serien von ^1H Spektren wurden mittels pseudo-2D Experimenten erhalten. Deren Aufnahmeparameter wurden vergleichbar zu einfachen 1D ^1H Experimenten gewählt. Die Prozessierung erfolgt gemäß 6.1.5.

Alle weiteren NMR-Experimente wurden mit Pulssequenzen aus der Bruker Bibliothek aufgenommen.

COSY (cosygpqf) Experimente (700 MHz) wurden mit 2048 Datenpunkten innerhalb einer Aufnahmezeit von 0,109 s über eine spektrale Breite von 13,3 ppm in der direkten und 1024 Datenpunkten über eine spektrale Breite von 13 ppm in der indirekten Dimension, mit jeweils acht Scans pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen aufeinander folgenden Scans wird eine Relaxations-Wartezeit von 2 s eingehalten. Vor der Fourier Transformation erfolgt Zerofilling auf 4k Datenpunkte in der direkten Dimension. Anschließend wird die Basislinie des erhaltenen Spektrums korrigiert.

COSY (cosygpmpf) Experimente wurden mit 2048 Datenpunkten mit einer Aufnahmezeit von 0,127 s über eine spektrale Breite von 13,3 ppm in der direkten und 512 Datenpunkten über eine spektrale Breite von 10 ppm in der indirekten Dimension, mit jeweils vier Scans pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen aufeinander folgenden Scans wird eine Relaxations-Wartezeit von 5 s eingehalten. Vor der Fourier Transformation erfolgt Zerofilling auf 8192 Datenpunkte in der direkten und 1024 Datenpunkte in der indirekten Dimension. Anschließend wird die Basislinie des erhaltenen Spektrums korrigiert.

HSQC (hsqcetgpsp.2) Experimente wurden in der direkten Dimension mit 1200 Datenpunkten (2048 bei 700 MHz) über die Aufnahmezeit von 0,08 s (0,1 s bei 700 MHz) und eine spektrale Breite von 12 ppm (14 ppm) aufgenommen. In der indirekten Dimension wurden ebenfalls 512 Datenpunkte (700 MHz: 1024) über eine spektrale Breite von 180 ppm (164 ppm), mit 16 Scans (8 Scans) pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen den einzelnen Scans wurde eine Relaxationswartezeit von 1,5 s eingehalten. Die Wartezeit für Kopplungsevolution wurde auf eine C-H Kopplungskonstante von 145 Hz optimiert. Nach Zerofilling auf 2048 Datenpunkte in beiden Dimensionen wurden die FIDs mit einer quadratischen Sinus-Funktion ($\text{SSB} = 2$) apodisiert und anschließend Fourier transformiert. Die Phase und Basislinie der erhaltenen Spektren wurde korrigiert.

HMBC (hmbcgpndqf) Experimente wurden in der direkten Dimension mit 4096 Datenpunkten über einen Aufnahmezeit von 0,33 s (700 MHz: 0,22) und einer spektralen Breite von 10,3 ppm (700 MHz: 13,3 ppm) aufgenommen. In der indirekten Dimension erfolgt die Aufnahme von 512 Datenpunkten (700 MHz: 1024) über eine spektrale Breite von 222 ppm mit acht Scans pro Inkrement. Zwischen den einzelnen Inkrementen wird eine Relaxationswartezeit von 1,5 s eingehalten. Die Wartezeit zur Kopplungsevolution ist auf eine langreichweitige C-H Kopplungskonstante von 8 Hz optimiert. Vor der Fourier Transformation erfolgt Zerofilling auf 8192

Datenpunkte in der direkten und 1024 Datenpunkte in der indirekten Dimension. Die FIDs werden mit einer Sinus Funktion ($SSB = 0$) apodisiert und Fourier transformiert. Die erhaltenen Spektren werden magnitude prozessiert und die Basislinie wird korrigiert.

NOESY (noesygpph) Experimente werden mit 2048 Datenpunkten innerhalb einer Aufnahmezeit von 0,122 s in der direkten Dimension und 512 Datenpunkten in der indirekten Dimension, jeweils über eine spektrale Breite von 13,3 ppm aufgenommen. Es wird eine Mischzeit von 300 ms verwendet. Für jedes Inkrement in der indirekten Dimension werden 16 Scans akkumuliert. Zwischen den einzelnen Scans wird eine Wartezeit von 2 s eingehalten. Nach Zerofilling auf 4096 Datenpunkte in der direkten Dimension und Apodisierung mit einer quadratischen Sinus-Funktion ($SSB = 2$), erfolgt die Fourier Transformation. Die Phase und Basislinie der erhaltenen Spektren wird korrigiert.

6.4. Projekt C: *In Situ* Belichtungsexperimente zur Untersuchung der *Trans-Cis*-Isomerisierung von Azobenzol-substituierten-Benzoltricarboxyamid

6.4.1. Proben in wässrigen organischen Lösungen:

Die in Kapitel C.3 gezeigten Ergebnisse wurde mit Proben folgender Zusammensetzung erhalten. Die Probenpräparation erfolgte gemäß der AAV.

Tabelle 6-12: Zusammensetzung der in Kapitel C.3 gezeigten Proben.

Probe	V D ₂ O [μL]	V DMSO- <i>d</i> ₆ [μL]	m BTA [mg]	c BTA [mmol/L]
1	200	200	0,7	2,34
2	50	500	1,2	2,92
3	100	450	1,2	2,92

6.4.2. NMR-Experimente

Die in Kapitel C.3 gezeigten Spektren wurden mit folgenden Parametern aufgenommen:

1D ¹H Spektren wurden FIDs mit 64k komplexen Datenpunkten innerhalb von 2,7 s (600 MHz) bzw. 2,3 s mit einer spektralen Breite von 20,5 ppm aufgenommen. Nach Zerofilling auf 128K Datenpunkte und Apodisierung mit einer Exponential Funktion ($LB = 0,3$ Hz) wurden die FIDs Fourier transformiert. Für Probe 1 wurden 16 Scans mit einem Relaxationsdelay von 15 s akkumuliert. In resultierenden Spektren wurden die Phase manuell korrigiert und die Basislinie automatisch korrigiert. Serien von ¹H Spektren wurden mittels pseudo-2D Experimente erhalten. Deren Aufnahmeparameter wurden vergleichbar zu einfachen 1D ¹H Experimenten gewählt. Die Prozessierung erfolgt gemäß 6.1.5.

6.4.3. Untersuchung des BTAs in trockenen Lösungen:

Die experimentellen Details zu den in der abgedruckten Veröffentlichung gezeigten Ergebnissen können der im elektronischen Material angehängten ESI oder unter DOI: 10.1039/c6cc06771a eingesehen werden.

6.5. Projekt D: Modellierung der Kinetik photochromer Azopyrimidine mit Hilfe von Konzentrations-Zeit-Verläufen erhalten aus *in situ* Belichtungsexperimenten

Die experimentellen Details können der abgedruckten Veröffentlichung und der elektronisch verfügbaren ESI entnommen werden.

6.6. Projekt E: Untersuchung der Bildungsrate eines zyklischen Lactons aus einer offenkettigen alkenoiden Carbonsäure durch Selen vermittelte und Farbstoff sensibilisierte Katalyse

Die experimentellen Details zu diesem Kapitel, können in der SI auf Seite S55 bis S58 (im elektronisch beigefügten Material) oder unter DOI: 10.1021/acscatal.7b02729 eingesehen werden.

6.7. Projekt F: UV induzierte Polymerisation eines Chinodimethans in der GILCH-Route und UV induzierte Zersetzung von dessen Prämonomern

6.7.1. Chemikalien:

Das verwendete 1,4-Bis(bromomethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzen wurde von Ann-Kathrin Schönbein (AG Blom, MPIP Mainz) nach ^[174] synthetisiert und zur Verfügung gestellt. THF-*d*₈ wurde in 0,75 mL Ampullen (99,5 Atom%) von Sigma Aldrich bezogen.

6.7.2. Probenpräparation:

Das 1,4-bis(bromomethyl)-2,5-bis((2-ethylhexyl)oxy)benzen in 0,45 mL THF-*d*₈ gelöst, in eine dünnwandiges 5 mm NMR-Röhrchen überführt und gemäß der AAV 6.1.4 mit der beschriebenen Apparatur und einer Nichia SMD LED UV NCSU275 (375 nm) belichtet.

6.7.3. NMR-Experimente:

Für 1D ¹H Spektren wurden FIDs mit 64k komplexen Datenpunkten innerhalb von 2,3 s mit einer spektralen Breite von 20 ppm aufgenommen. Nach Zerofilling auf 128K Datenpunkte und Apodisierung mit einer Exponential Funktion (LB = 0,3 Hz) wurden die FIDs Fourier transformiert. Resultierenden Spektren wurden manuell Phasen- und automatisch Basislinien-korrigiert. Serien von ¹H-NMR-Spektren wurden mittels pseudo-2D Experimente erhalten. Deren Aufnahmeparameter wurden vergleichbar zu einfachen 1D ¹H Experimenten gewählt. Zwischen einzelnen Aufnahmen in solchen pseudo-2D Experimenten wurden Delays zwischen 25 s und 1 min genutzt. Alle ¹H NMR-Experimente wurden mit einem Scan aufgenommen. Die Prozessierung erfolgt gemäß 6.1.5. Alle weiteren NMR-Experimente wurden mit Pulssequenzen aus der Bruker Bibliothek aufgenommen.

COSY (cosygpmfqc) Experimente wurden mit 8192 Datenpunkten innerhalb einer Aufnahmezeit von 1,02 s über eine spektrale Breite von 10 ppm in der direkten und 512 Datenpunkten über eine spektrale Breite von 10 ppm in der indirekten Dimension, mit jeweils vier Scans pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen aufeinander folgenden Scans wird eine Relaxations-Wartezeit von 2 s eingehalten. Vor der Fourier Transformation erfolgt Zerofilling auf 16k Datenpunkte in der direkten und 1024 Datenpunkte in der indirekten Dimension. Anschließend wird die Basislinie des erhaltenen Spektrums korrigiert.

HSQC (hsqcetgppsp.2) Experimente wurden in der direkten Dimension mit 1024 Datenpunkten mit einer Aufnahmezeit von 0,09 s und eine spektrale Breite von 14 ppm aufgenommen. In der indirekten Dimension wurden ebenfalls 1024 Datenpunkte über eine spektrale Breite von 190 ppm, mit 8 Scans pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen den einzelnen Scans wurde eine Relaxationswartezeit von 1,5 s eingehalten. Die Wartezeit für Kopplungsevolution wurde auf eine C-H Kopplungskonstante von 145 Hz optimiert. Nach Zerofilling auf 2k Datenpunkte in beiden Dimensionen wurden die FIDs mit einer quadratischen Sinusfunktion Funktion (SSB = 2) apodisiert und anschließend Fourier transformiert. Die Phase und Basislinie der erhaltenen Spektren wurde korrigiert.

Multiplizitäts-editierte HSQC (hsqcedetgppsp) Experimente wurden in der direkten Dimension mit 1024 Datenpunkten mit einer Aufnahmedauer von 0,1 s über eine spektrale Breite von 13 ppm und in der indirekten Dimension mit 2048 Datenpunkten über eine spektrale Breite von 165 ppm, mit vier Scans pro Inkrement, aufgenommen. Zwischen den aufeinanderfolgenden Scans wurde eine Relaxationswartezeit von 1,5 s eingehalten und die Wartezeit für Kopplungsevolution wurde auf eine C-H Kopplungskonstante von 145 Hz optimiert. Nach Zerofilling auf 4096 Datenpunkte in der direkten und indirekten Dimension, wurden die FIDs in beiden Dimensionen mit einer quadratischen Sinus-Funktion (SSB = 2) apodisiert und Fourier transformiert. Die Phase und Basislinie der resultierenden Spektren wurde korrigiert.

HMBC (hmbcgpndqf) Experimente wurden in der direkten Dimension mit 8192 Datenpunkten über einen Aufnahmezeit von 0,74 s und einer spektralen Breite von 13 ppm aufgenommen. In der indirekten Dimension erfolgt die Aufnahme von 512 Datenpunkten über eine spektrale Breite von 250 ppm mit acht Scans pro Inkrement. Zwischen den einzelnen Inkrementen wird eine Relaxationswartezeit von 1,5 s eingehalten. Die Wartezeit zur Kopplungsevolution ist auf eine langreichweitige C-H Kopplungskonstante von 8 Hz optimiert. Vor der Fourier Transformation erfolgt Zerofilling auf 16k Datenpunkte in der direkten und 1024 Datenpunkte in der indirekten Dimension. Die FIDs werden mit einer Sinus Funktion (SSB = 0) apodisiert und Fourier transformiert. Die erhaltenen Spektren werden Nach Magnitude und die Basislinie wird korrigiert.

EASY-ROESY (roesyadjspshr^[303]) Experimente werden mit 2048 Datenpunkten in der direkten Dimension und 512 Datenpunkten in der indirekten Dimension, jeweils über eine spektrale Breite von 20 ppm aufgenommen. Für jedes Inkrement in der indirekten Dimension werden 16 Scans akkumuliert. Zwischen den einzelnen Scans wird eine Wartezeit von 2 s eingehalten. Für den niedrig und hoch Feld Spinlock, wird eine Winkel von 45° verwendet. Beide Spinlocks sind aus einer adiabatische Gaussrampe, welche die Magnetisierung zum gewünschten Spinlockwinkel zieht, den Spinlockpuls, die die Magnetisierung an diesem Winkel halten und einer weiteren Gaussrampe, welche die Magnetisierung zurück in die z-Richtung zieht zusammengesetzt. Die adiabatischen Rampen habe eine Länge von 1 ms. Die Spinlockstärke errechnet sich aus dem Offset für den gewählten Spinlockwinkel von 45°. Als Spinlockpulse werden Squa100.1000 pulse mit einer Länge von 100 ms verwendet. Somit wird eine Mischzeit von 200 ms erhalten. Nach Zerofilling auf 4 k Datenpunkte in der direkten Dimension und Apodisierung mit einer quadratischen Sinus-Funktion (SSB = 2), erfolgt die Fourier Transformation. Die Phase und Basislinie der erhaltenen Spektren wird korrigiert.

1D ²H NMR-Experimente wurden mit der Standardsequenz von Bruker (zg2h) aufgenommen. Es werden 4k Datenpunkte über eine spektrale Breite von 20 ppm mit einer Aufnahmedauer von 0,95 s

aufgenommen. Nach Zerofilling auf 16k Datenpunkte und Apodisierung mit einer Exponentialfunktion ($LB = 2 \text{ Hz}$) erfolgt eine Fourier Transformation. Die Phase und Basislinie der erhaltenen Spektren wurde korrigiert.

7. Anhang

7.1. Kennlinien Nichia UV NCSU275

7.1.1. 365 nm Model

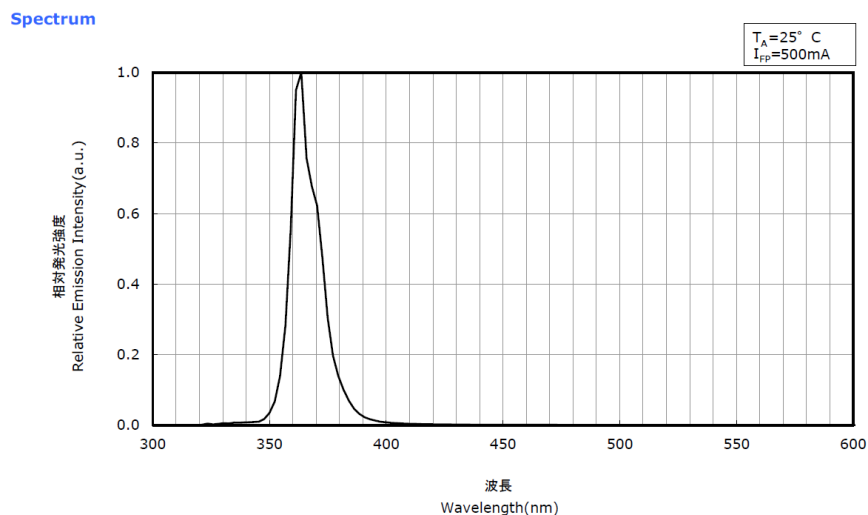


Abbildung 7-1: Emissionsspektrum der Nichia UV NCSU275 Model 365 nm. [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers ^[304]]

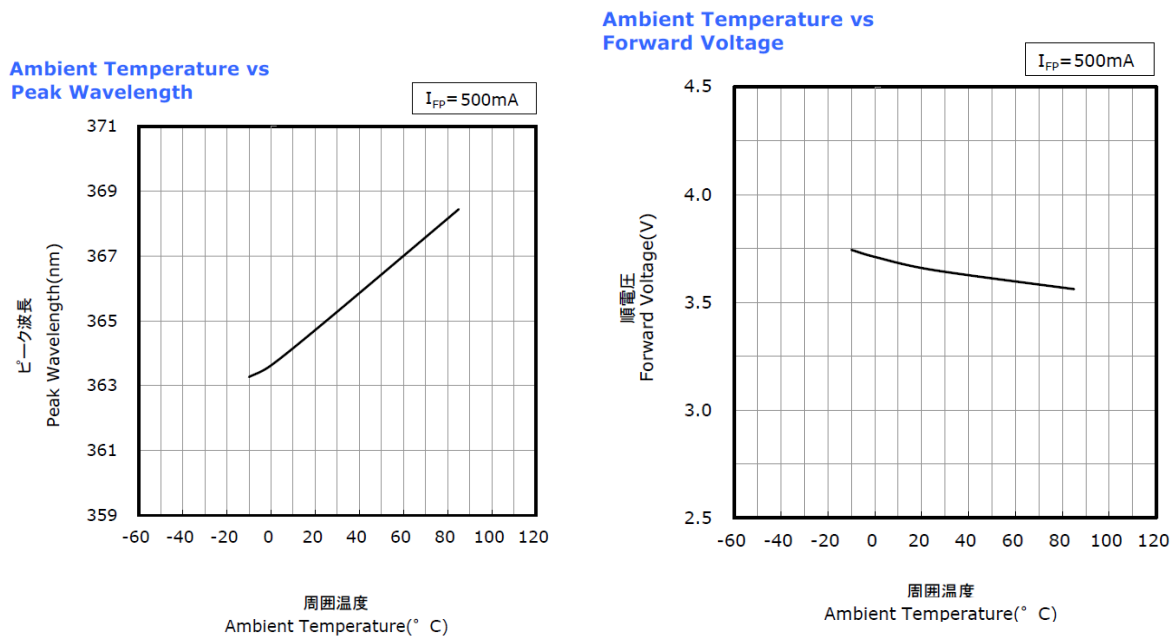


Abbildung 7-2: (links): Emissionswellenlänge der LED NCSU275 Model 365 nm in Abhängigkeit von der Temperatur. (rechts) An der LED anliegende Spannung in Anhängigkeit von der Temperatur [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers ^[304]].

Ambient Temperature vs Relative Radiant Flux

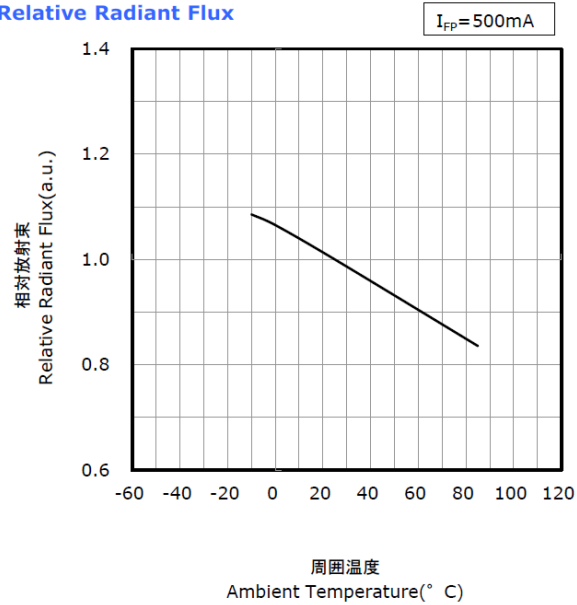


Abbildung 7-3: Emissionsintensität der LED NCSU275 Model 365 nm in Abhängigkeit von der Temperatur [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers ^[304]]

指向特性 Directivity

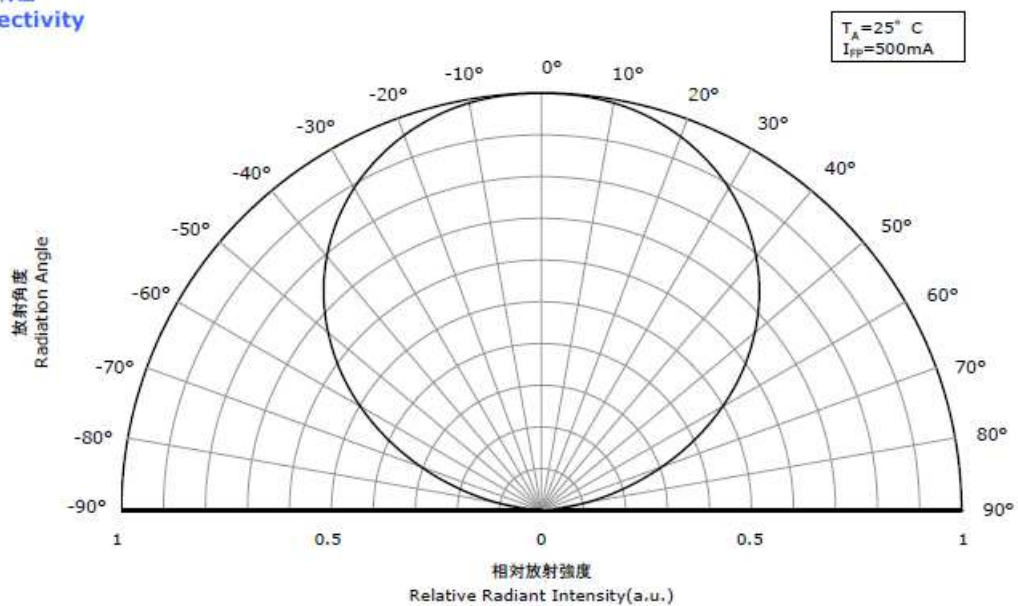


Abbildung 7-4: Relative Emissionsintensität der LED NCSU275 Model 365 nm in Abhängigkeit vom Emissionswinkel. [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers ^[304]]

7.1.2. 375 nm Model

Spectrum

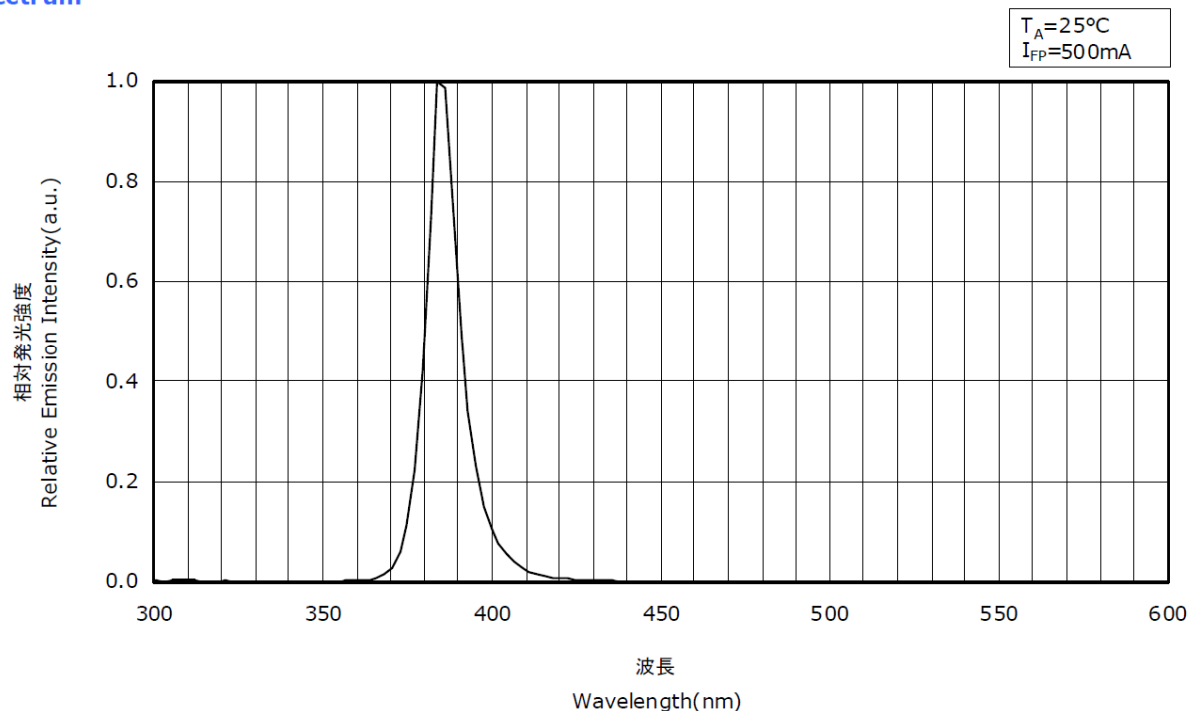
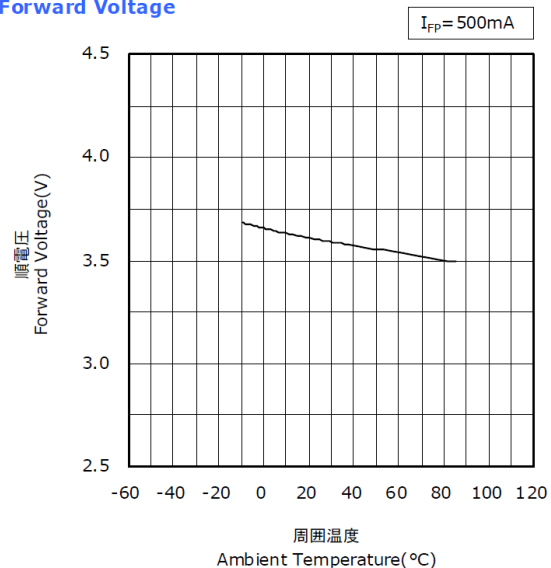


Abbildung 7-5: Emissionsspektrum der Nichia UV NCSU275 Model 375 nm. [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers^[305]]

Ambient Temperature vs Forward Voltage



Ambient Temperature vs Relative Radiant Flux

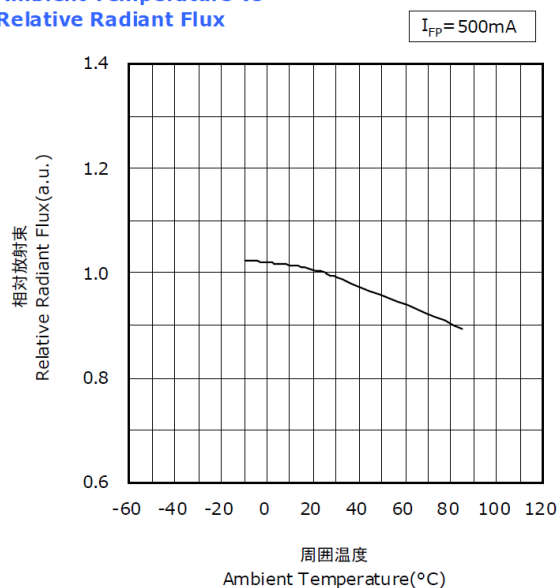


Abbildung 7-6: Abhängigkeiten der Spannung und Emissionsintensität von der Temperatur der LED Nichia UV NCSU275 Model 375 nm. [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers^[305]]

7.2. Verwendete Wellenleiter

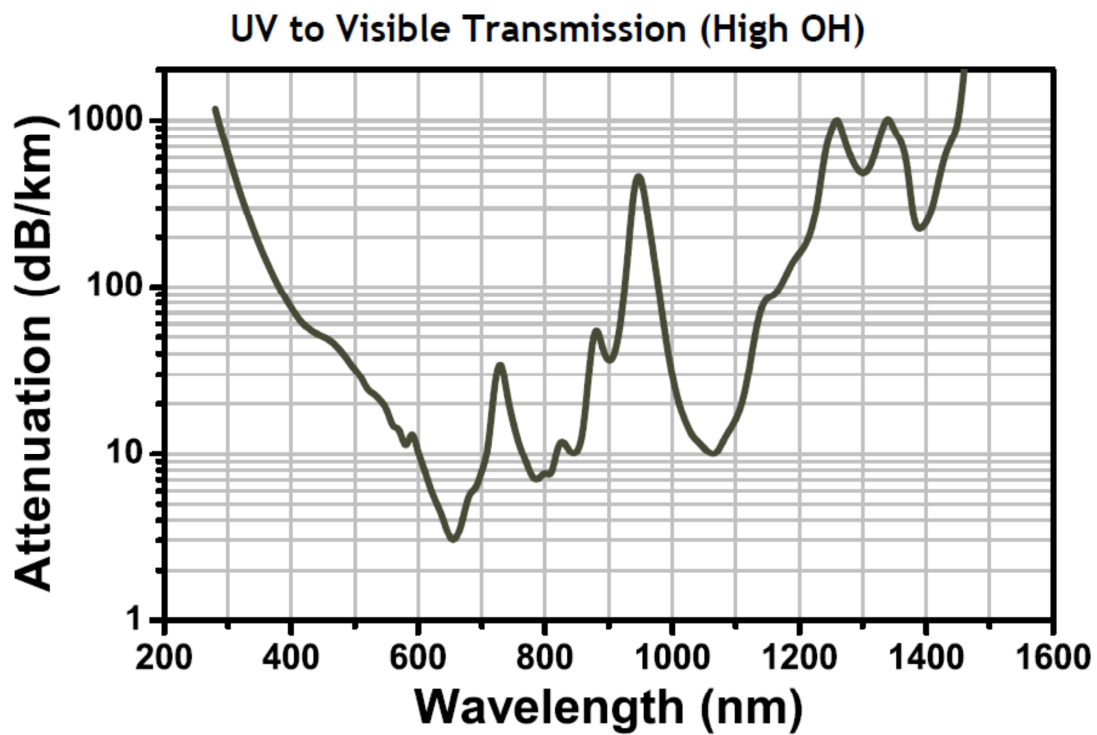


Abbildung 7-7: Dämpfung des verwendeten Wellenleiters mit 1000 µm Kerndurchmesser [entnommen aus dem Datenblatt des Herstellers Thorlabs ^[241]]

7.3. Pulssequenz TTL-LED-Steuerung 1D Experiment:

```
;LED
;avance-version (12/01/11)
;1D sequence
;
;$CLASS=HighRes
;$DIM=1D
;$TYPE=
;$SUBTYPE=
;$COMMENT=

#include <Avance.incl>

"acqt0=-p1*2/3.1416"
1 ze
exec_on_chan:f1
2 30m
d1
p1 ph1
go=2 ph31
30m mc #0 to 2 F0(zd)
exec_enable
exec_on_other
1u setnmr3 | 28
3 30m
d30
    setnmr3 ^ 28
d35
    1u setnmr3 | 28
    lo to 3 times l1
exec_wait
exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1
ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

;d30 : LED off time
;d35 : LED on time
;l1 : Loop on LED on time

;$Id: LED,v 1.10.8.1 2012/01/31 17:56:41 ber Exp $
```

7.4. Pulssequenz TTL-LED-Steuerung pseudo 2D Experiment:

```
;zg2d
;avance-version (12/01/11)
;pseudo 2D sequence
;;$CLASS=HighRes
;$DIM=2D
;$TYPE=
;$SUBTYPE=
;$COMMENT=

#include <Avance.incl>
#include <Delay.incl>
```

"DELTA=d20-((d1+aq)*(ns+ds))-30m"

"acqt0=-p1*2/3.1416"

1 ze

d50

exec_on_chan:f1

30m

2 DELTA

3 d1

p1 ph1

go=3 ph31

30m wr #0 if #0 ze

lo to 2 times td1

exec_enable

exec_on_other

1u setnmr3 | 28 ; TTL Relais wird von 3,3 auf < 1V geschaltet, Strom unterbrochen, LED aus

4 30m

setnmr3 ^ 28; TTL Relais wird von <1 V auf 3,3 geschaltet, Strom fließt, LED an

d35

1u setnmr3 | 28 TTL Relais wird von 3,3 auf < 1V geschaltet, Strom unterbrochen, LED aus

d30

lo to 4 times l1

exec_wait

exit

ph1=0 2 2 0 1 3 3 1

ph31=0 2 2 0 1 3 3 1

;pl1 : f1 channel - power level for pulse (default)

;p1 : f1 channel - 90 degree high power pulse

;d1 : relaxation delay; 1-5 * T1

;d20: delay between start of different 1D spectra

;ns: 1 * n

;td1: number of experiments

;d30 : LED off time

;d35 : LED on time

;d50 : time befor both channels start

;l1 : Loop on LED on time

;\$Id: zg2d,v 1.6.8.1 2012/01/31 17:56:41 ber Exp \$

7.5. Projekt B

7.5.1. Signalzuordnung

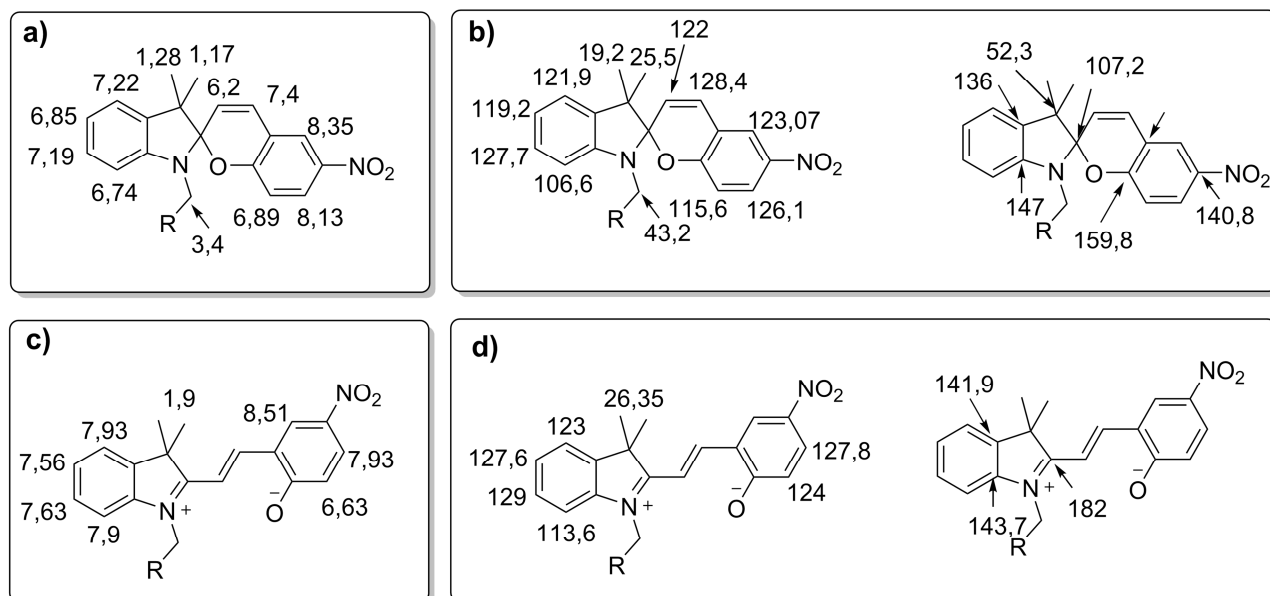


Abbildung 7-8: ^1H chemische Verschiebungen für a) das Spiropyran-Monomer und b) das korrespondierende Merocyanin erhalten aus 1D ^1H -NMR-Spektren sowie COSY und NOESY Experimenten. ^{13}C chemische Verschiebungen für b) das Spiropyran-Monomer ermittelt aus (links) HSQC und (rechts) HMBC Experimenten sowie Verschiebungen für d) das Merocyanin ebenfalls erhalten aus HSQC und HMBC Experimenten.

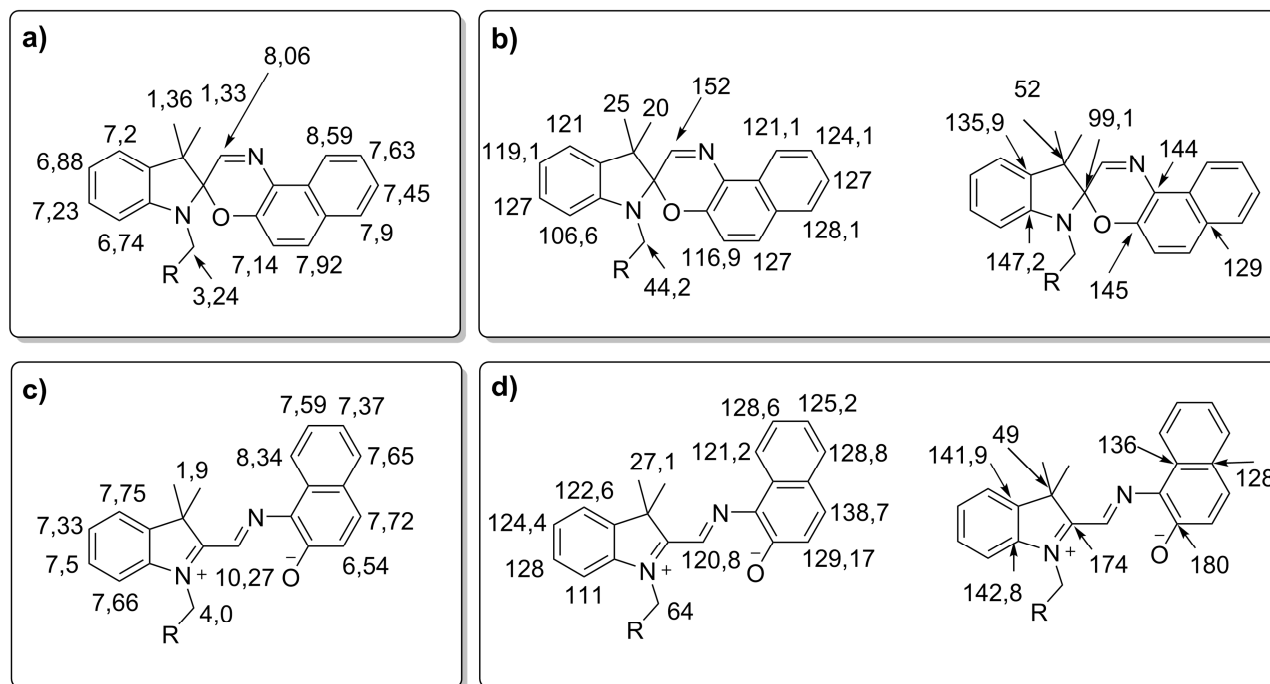


Abbildung 7-9: ^1H und ^{13}C Zuordnung für das Spirooxazin und das Merocyanin.

7.5.2. NMR-Spektren

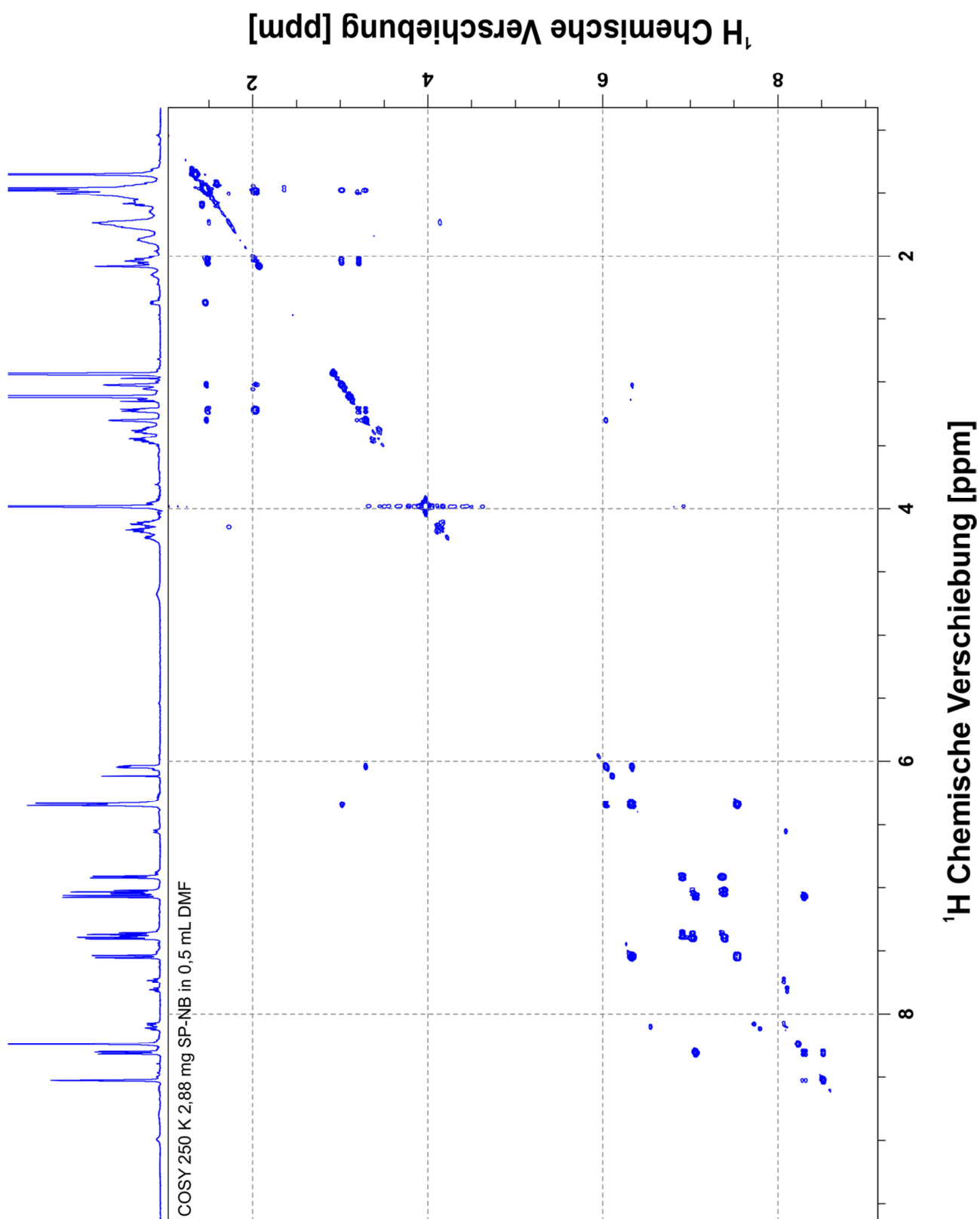


Abbildung 7-10: COSY Spektrum (600MHz Protonenresonanzfrequenz, 250 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

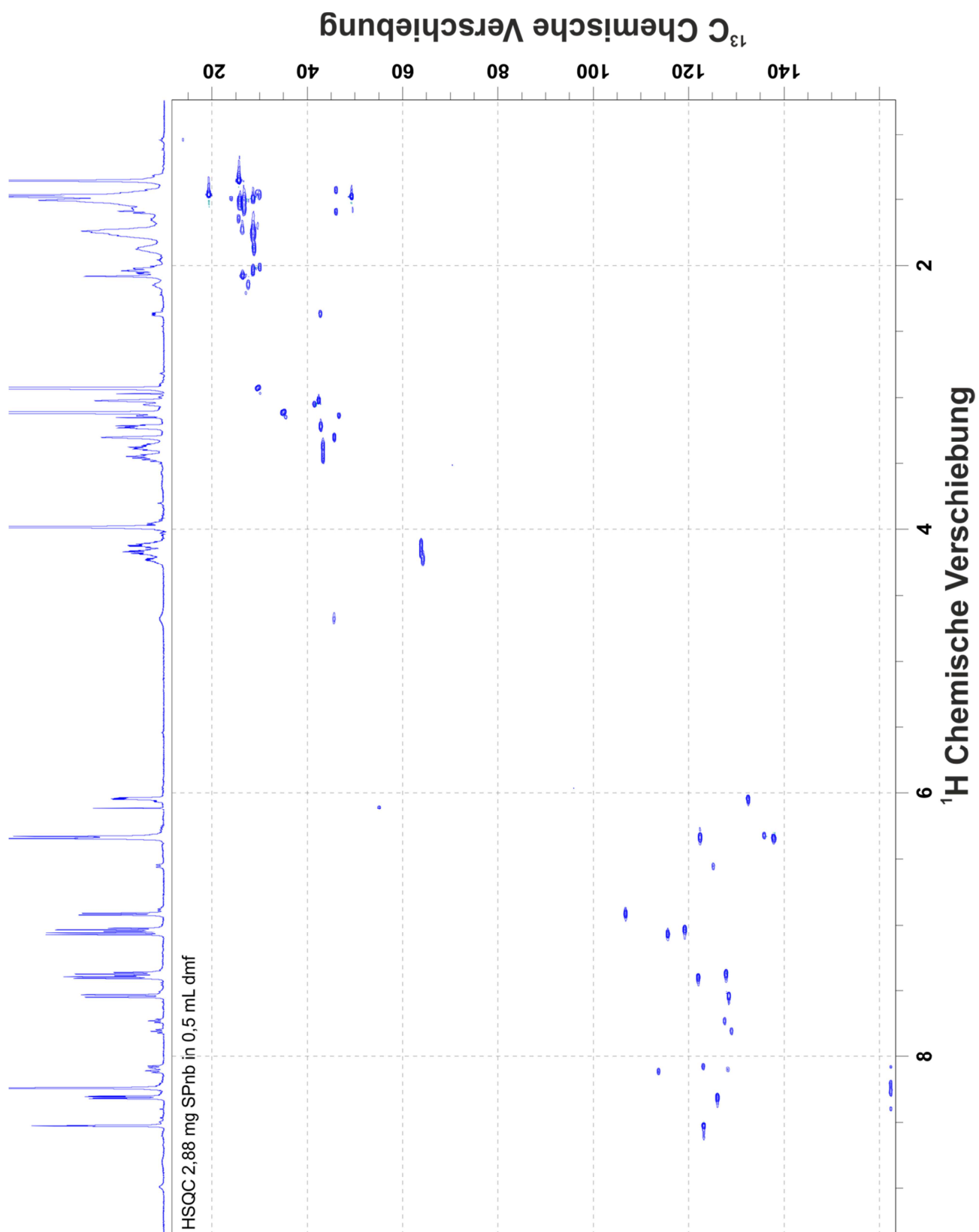


Abbildung 7-11: HSQC Spektrum (600MHz Protonenresonanzfrequenz, 250 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

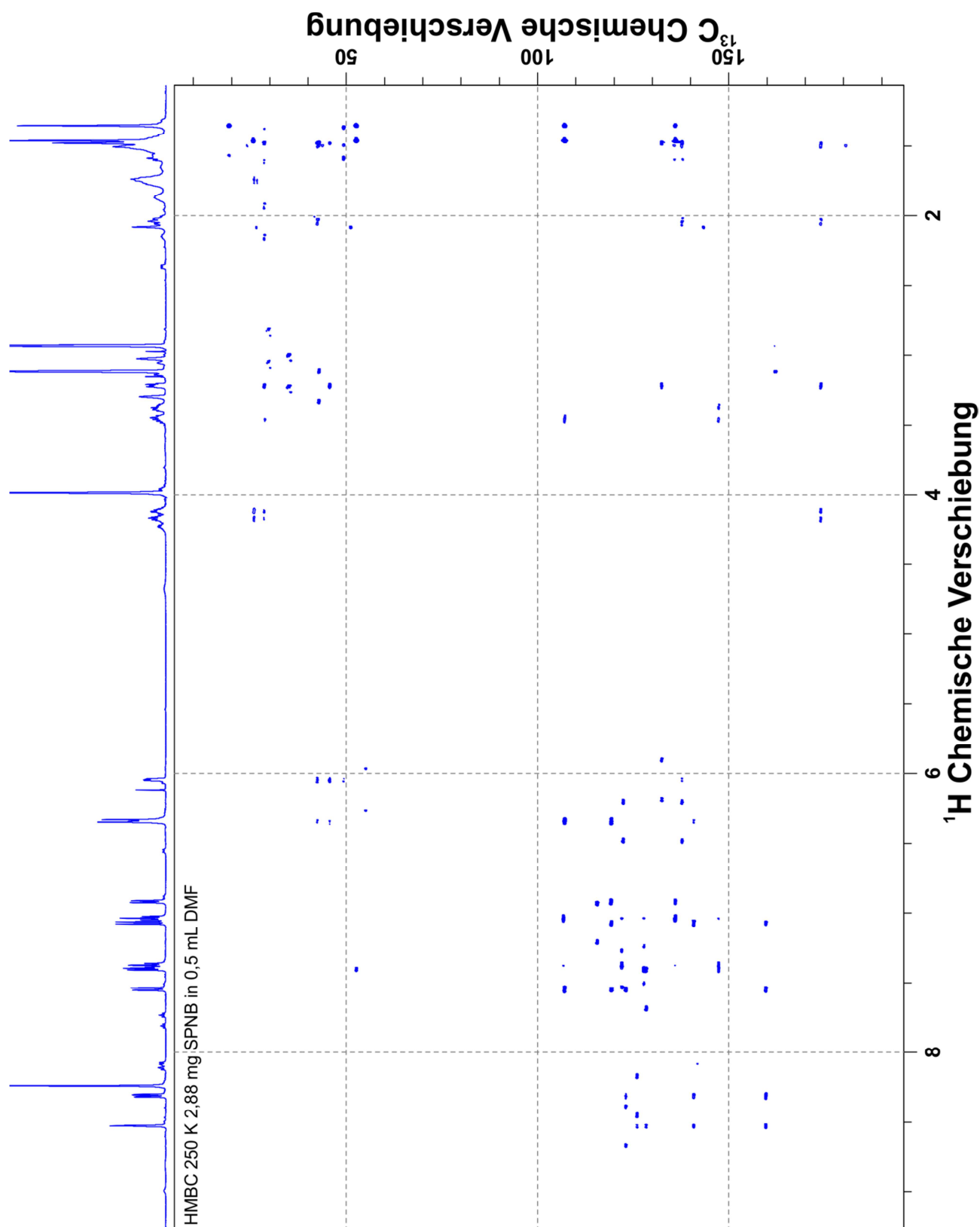


Abbildung 7-12: HMBC Spektrum (600MHz Protonenresonanzfrequenz, 250 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

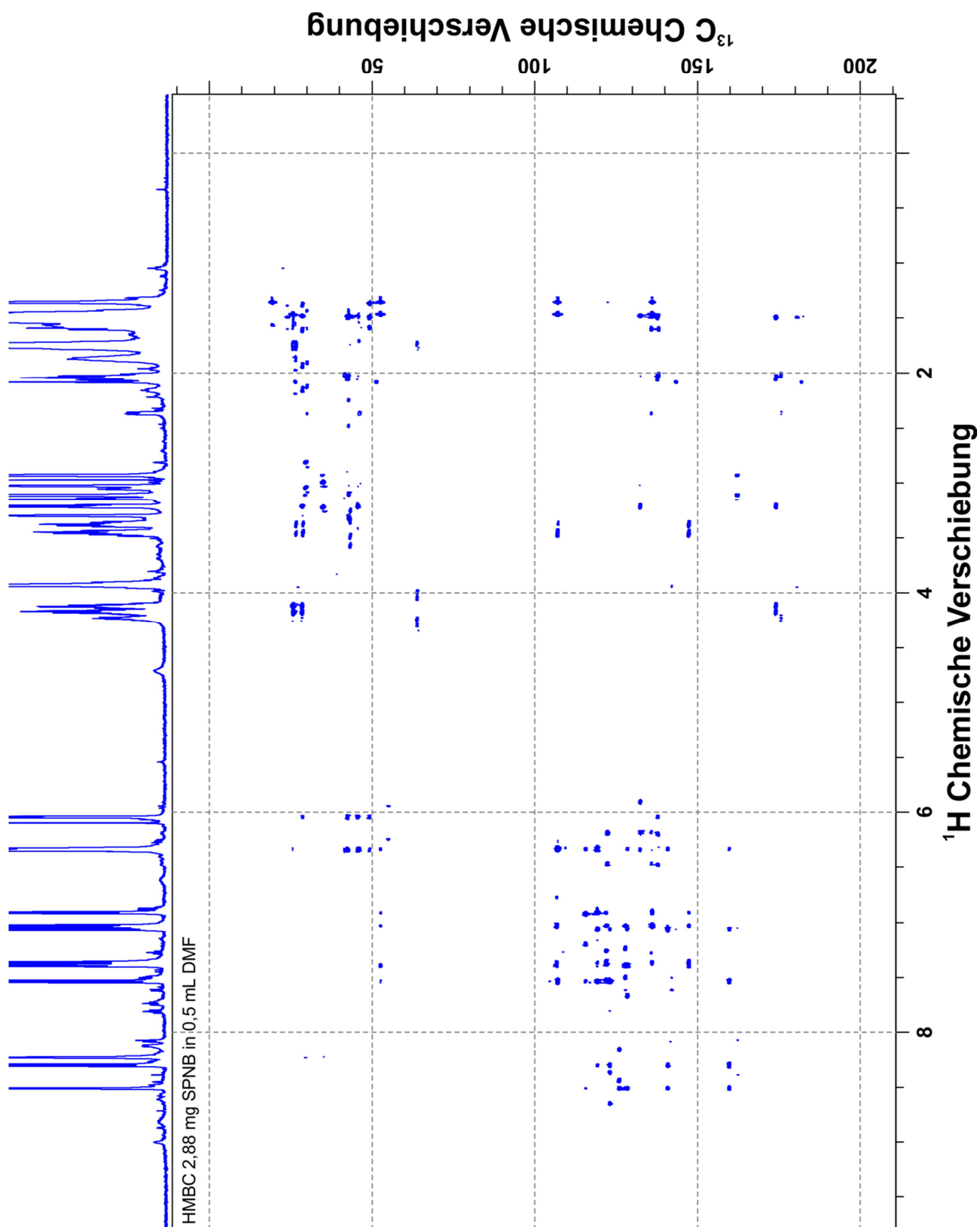


Abbildung 7-13: HMBC Spektrum (600MHz Protonenresonanzfrequenz, 260 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in DMF- d_7 .

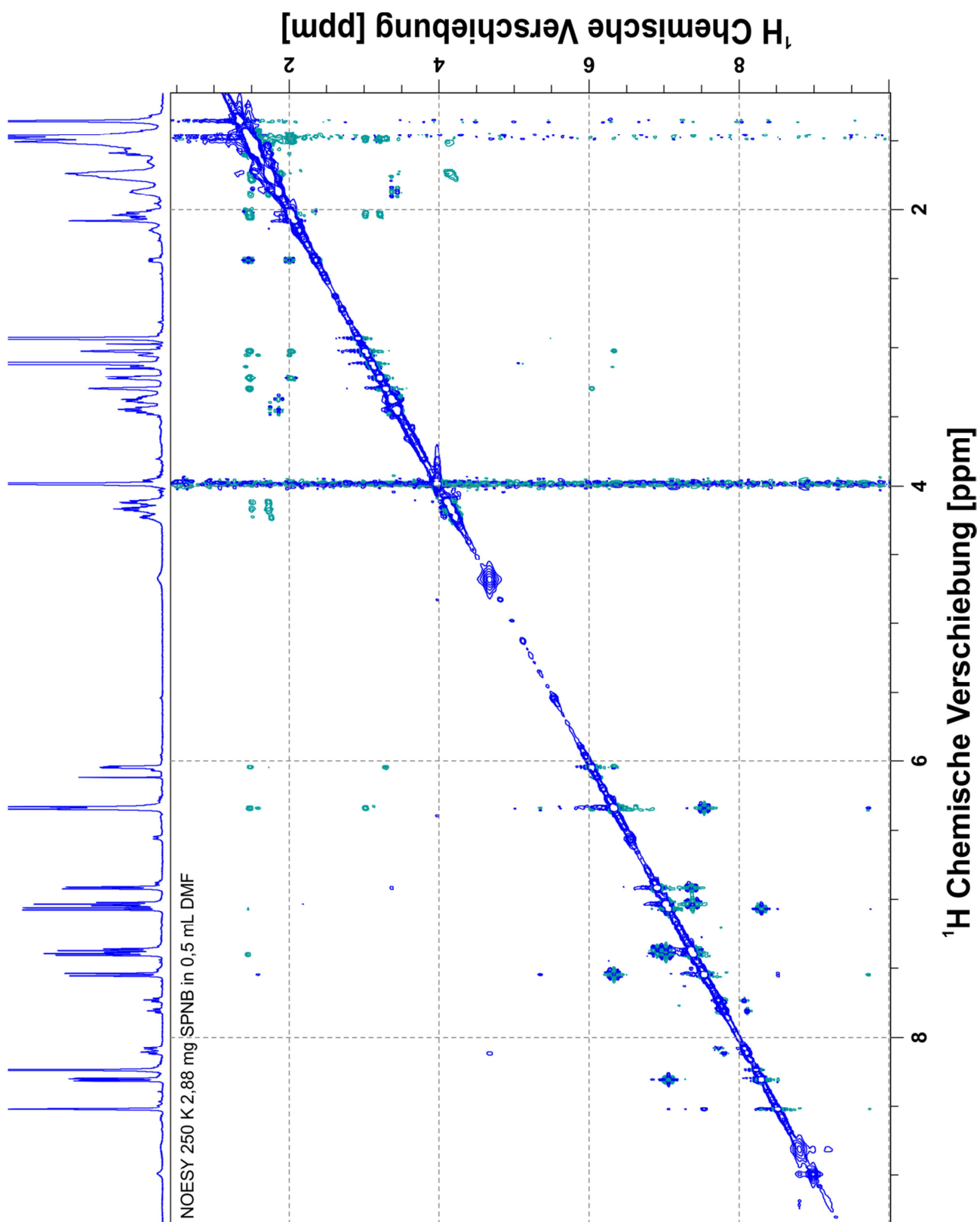


Abbildung 7-14: NOESY Spektrum (600MHz Protonenresonanzfrequenz, 250 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

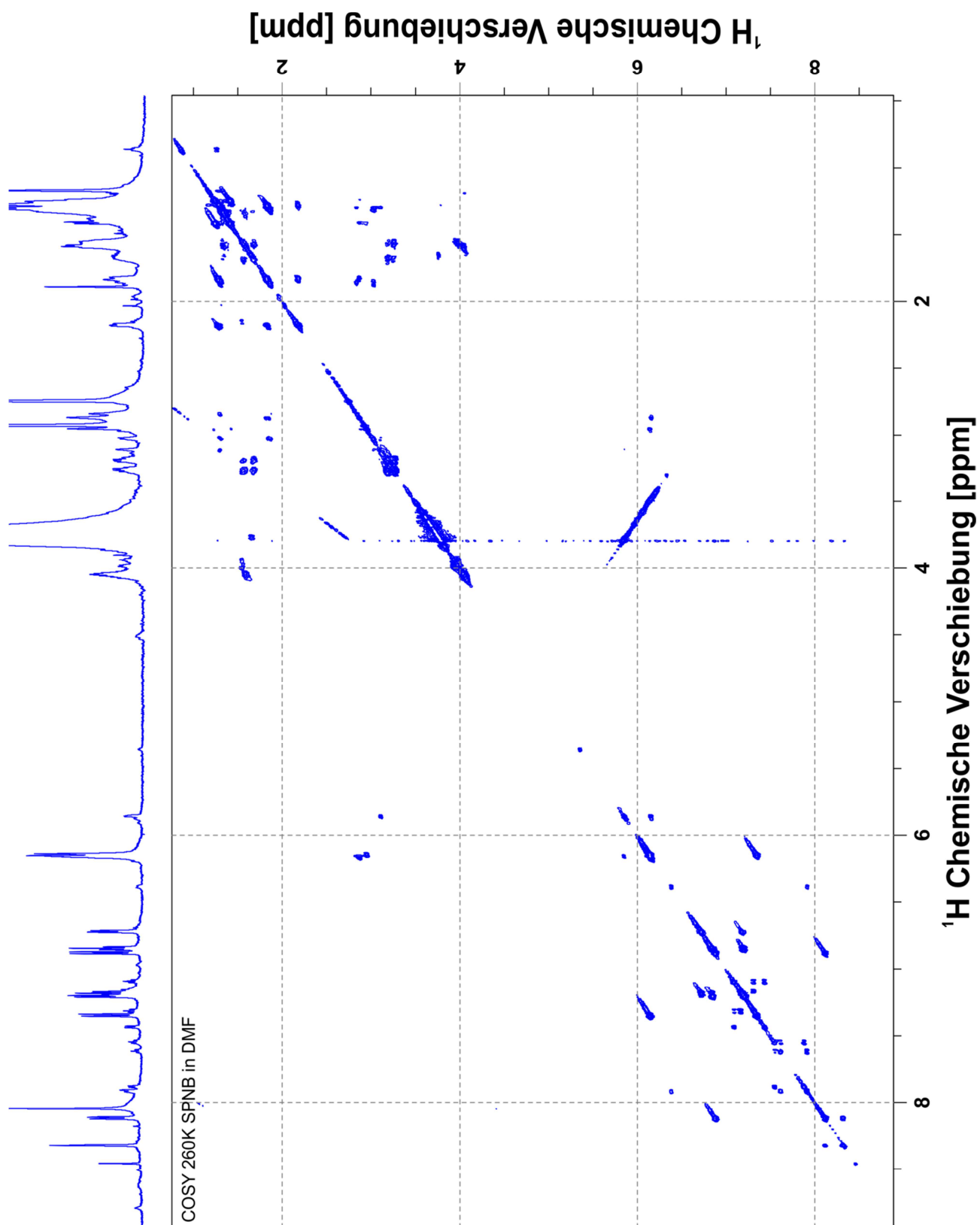


Abbildung 7-15: COSY Spektrum (700MHz Protonenresonanzfrequenz, 260 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

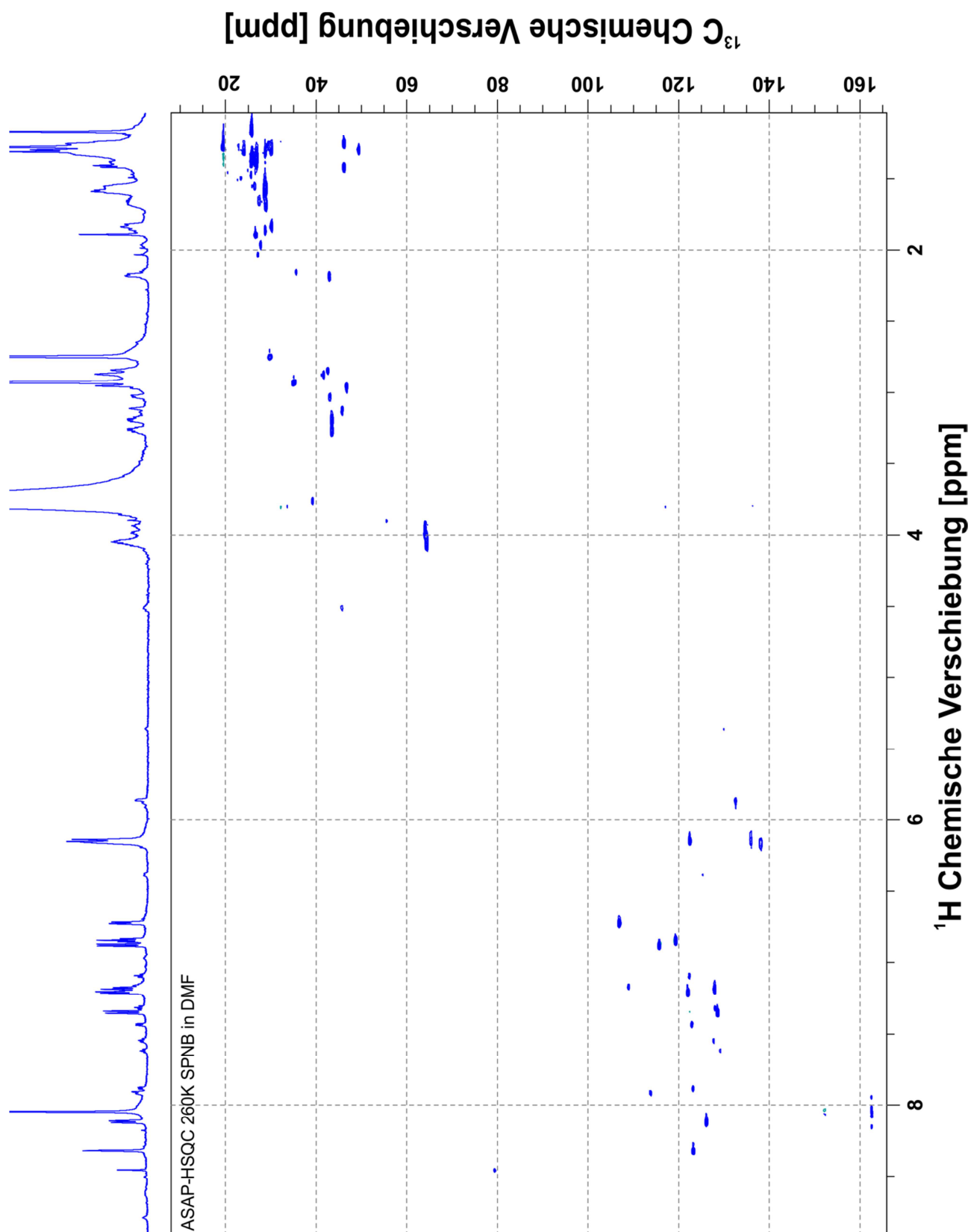


Abbildung 7-16: ASAP-HSQC^[199] Spektrum (700MHz Protonenresonanzfrequenz, 260 K) einer Norbornen-Spiropyranprobe bei kontinuierlicher Belichtung in DMF- d_7 .

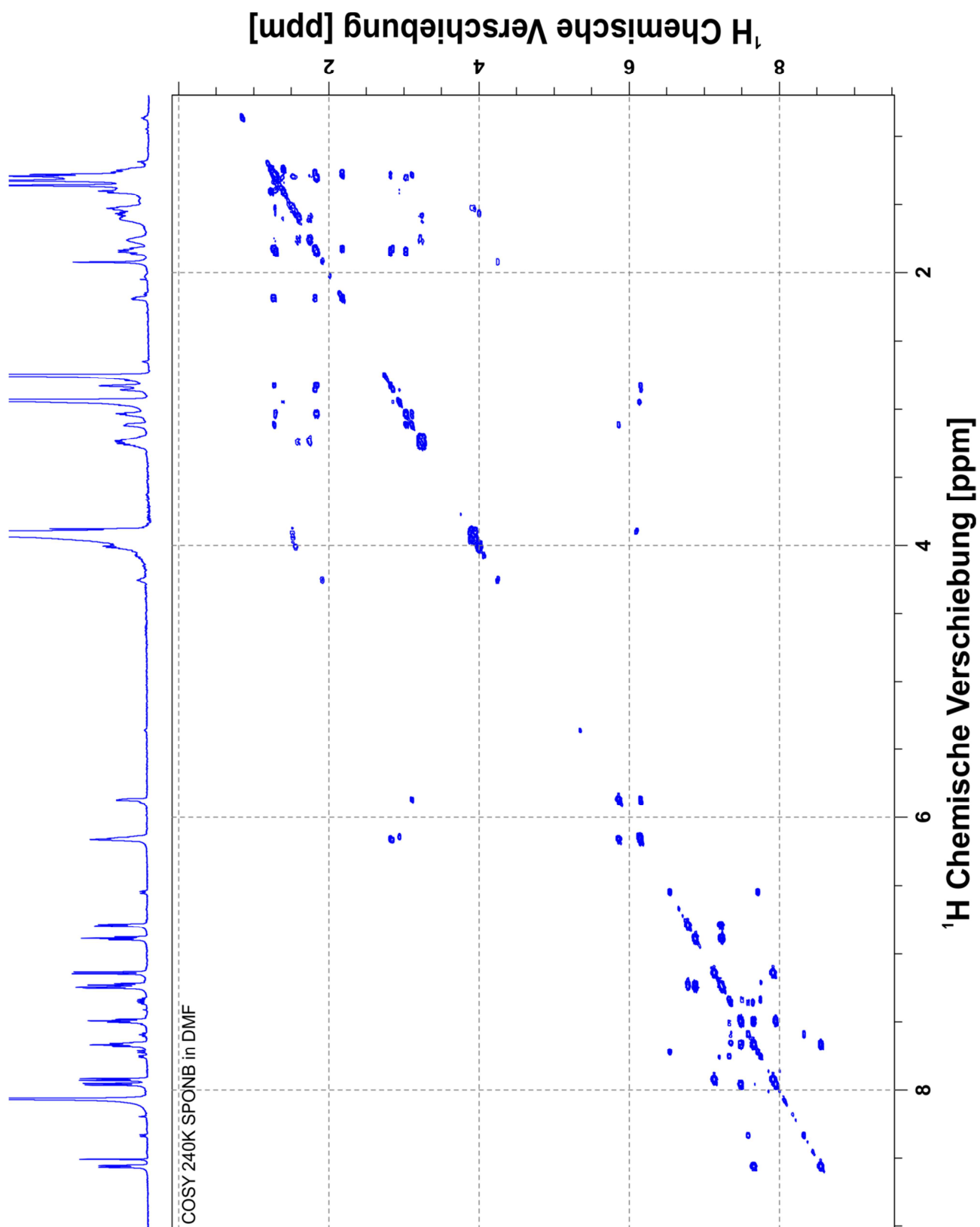


Abbildung 7-17: COSY Spektrum (700MHz Protonenresonanzfrequenz, 240 K) einer Norbornen-Spirooxazin Probe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

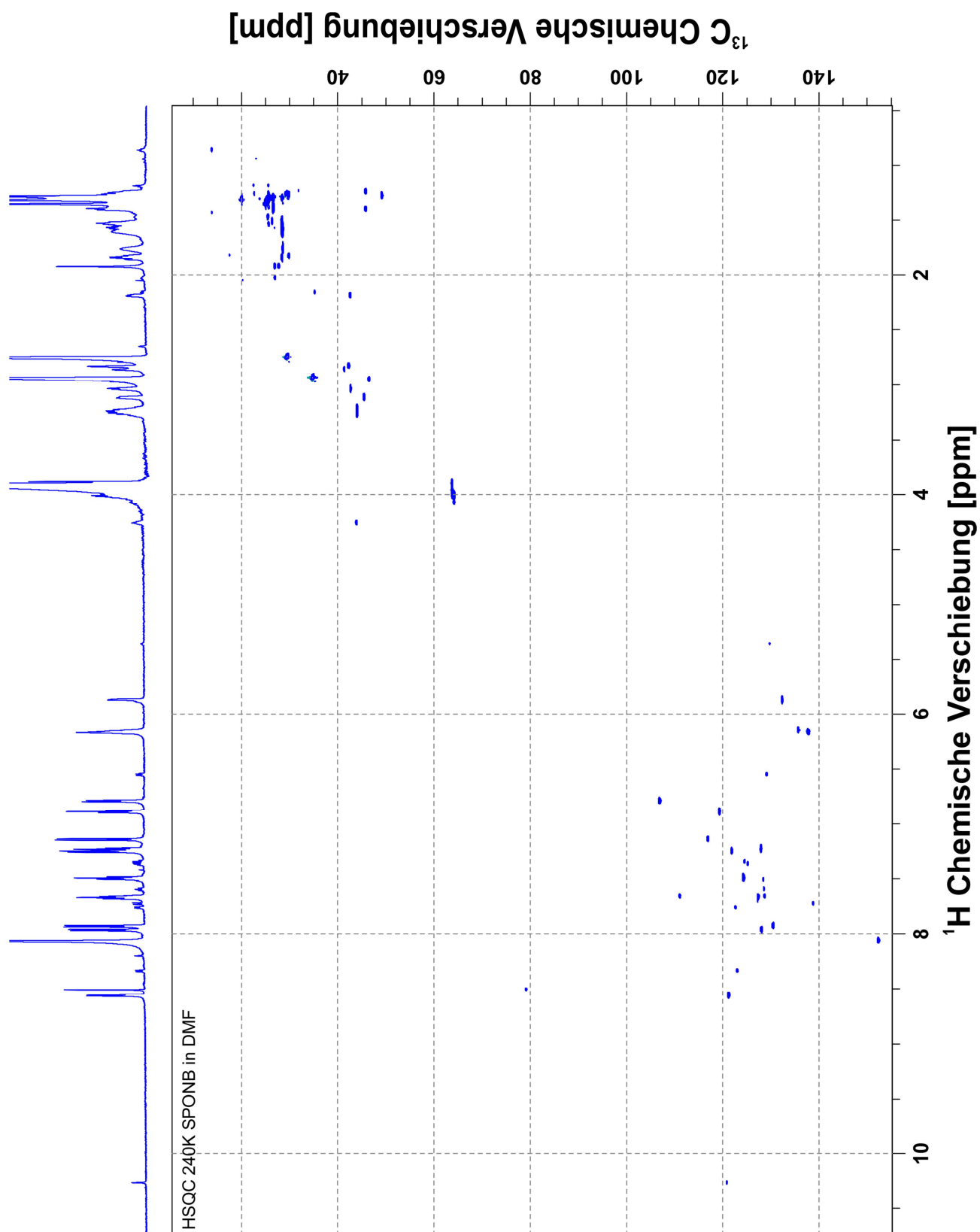


Abbildung 7-18: HSQC Spektrum (700MHz Protonenresonanzfrequenz, 240 K) einer Norbornen-Spirooxazin Probe bei kontinuierlicher Belichtung in $\text{DMF-}d_7$.

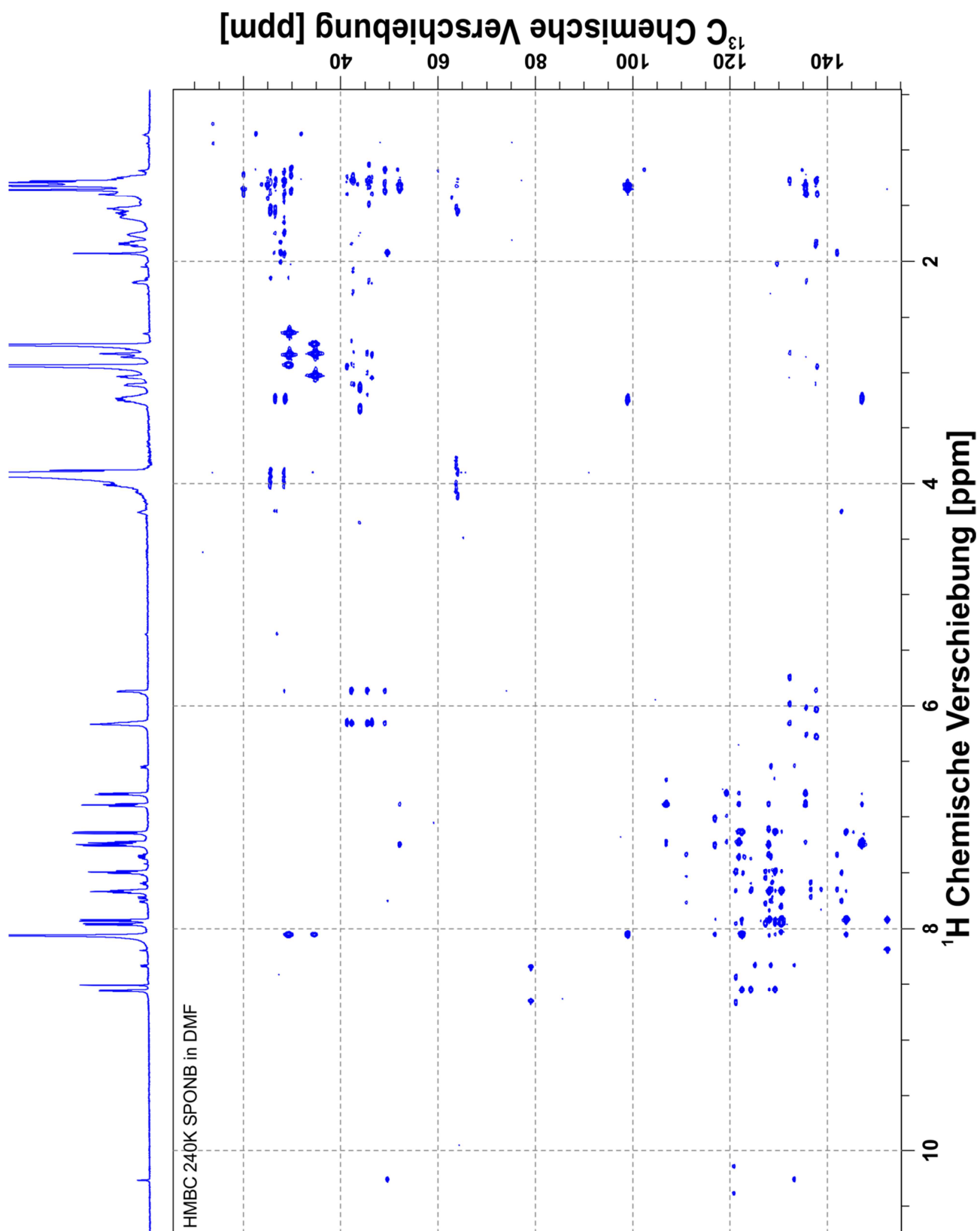


Abbildung 7-19: HMBC Spektrum (700MHz Protonenresonanzfrequenz, 240 K) einer Norbornen-Spirooxazin Probe bei kontinuierlicher Belichtung in DMF- d_7 .

7.6. Projekt F

7.6.1. Massenspektren

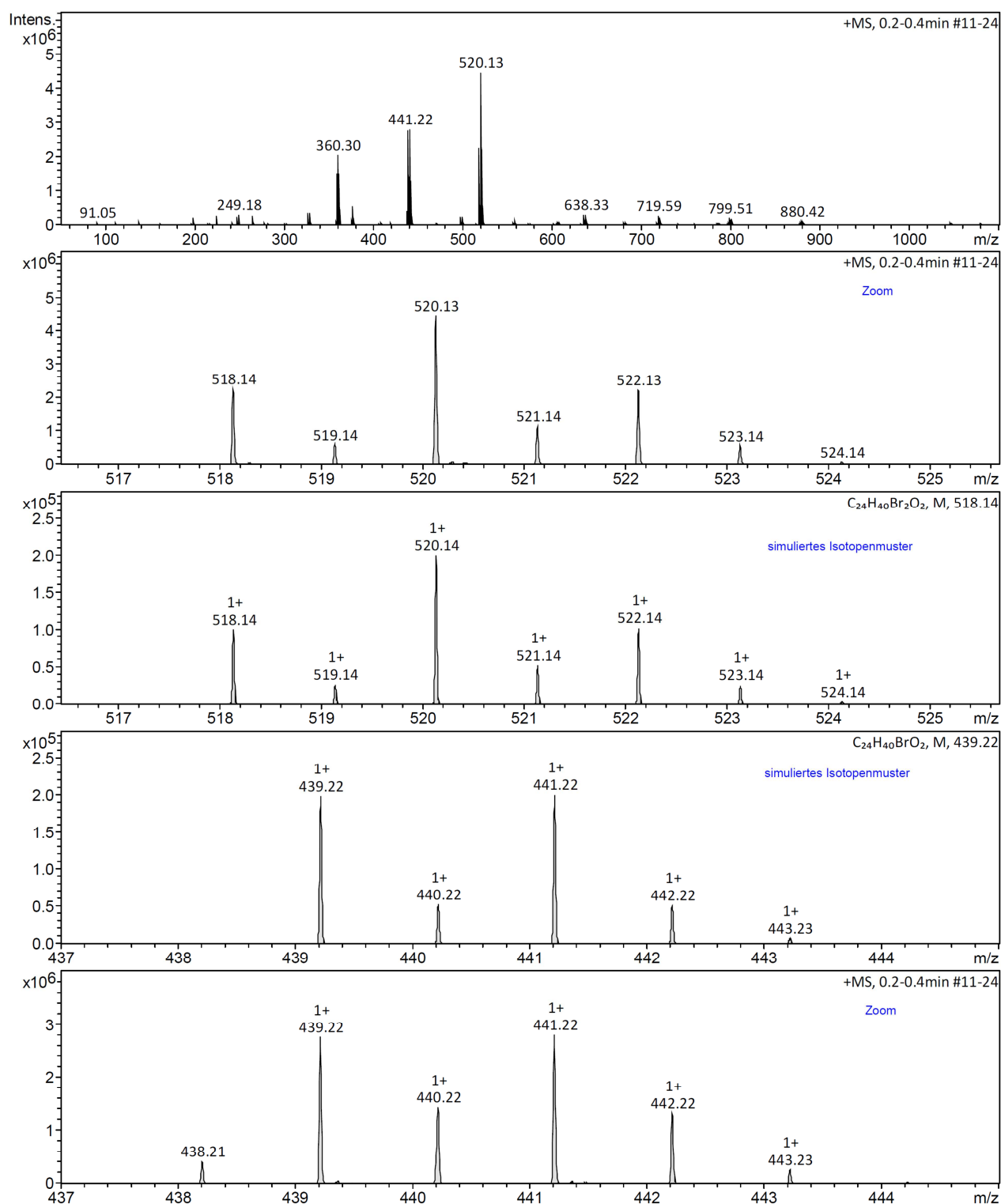


Abbildung 7-20: Positive Mode APPI Massenspektrum (Krypton Lampe mit 10 eV und 10,6 eV Emissionslinien) des Prämonomers vor Belichtung mit UV-Licht und simulierte Isotopenmuster .

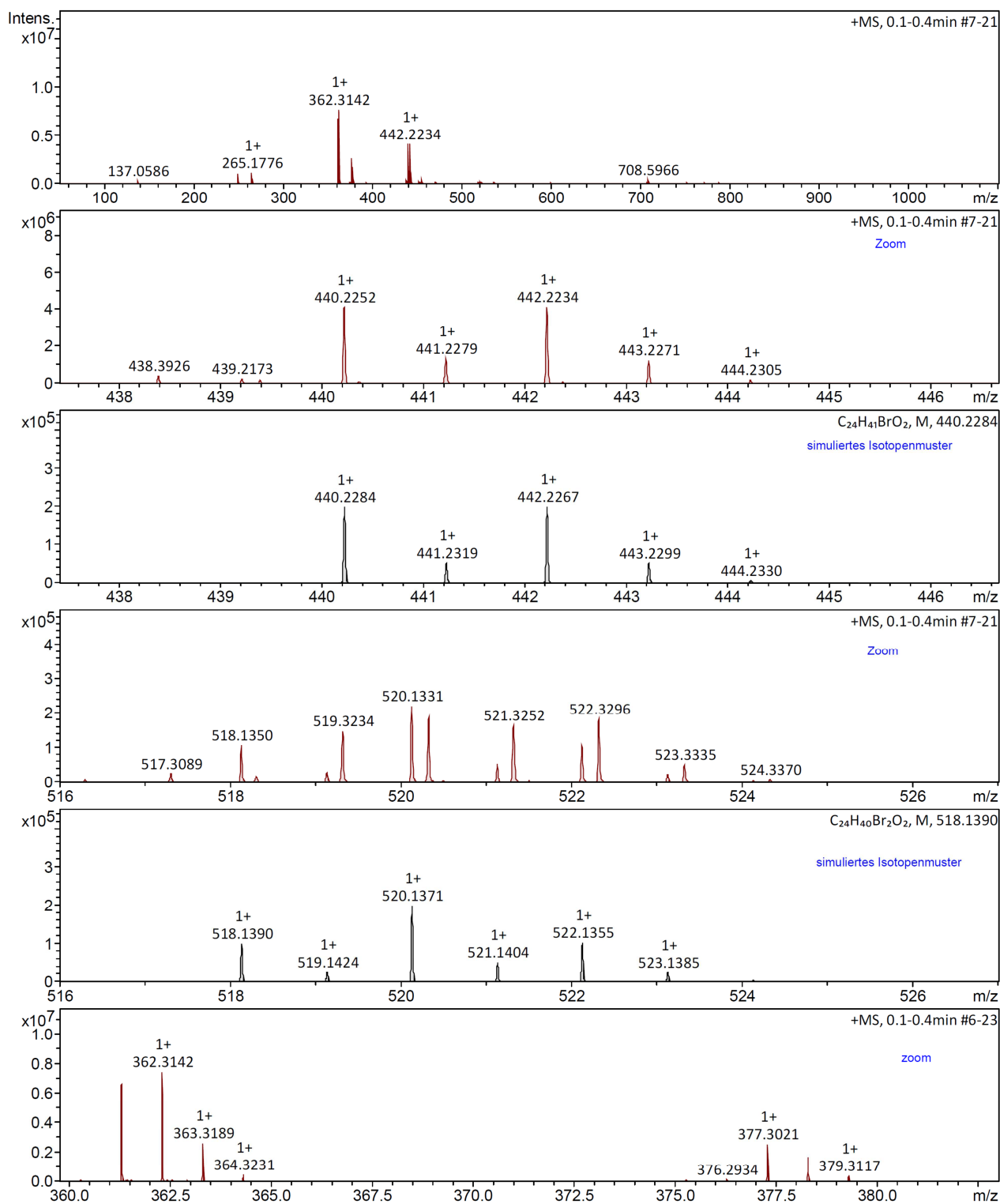


Abbildung 7-21: Positive Mode APPI Massenspektrum (Krypton Lampe mit 10 eV und 10,6 eV Emissionslinien) der Photolysemischung mit Peaks des Prämonomers und des Hauptproduktes sowie deren simulierte Isotopenmuster.

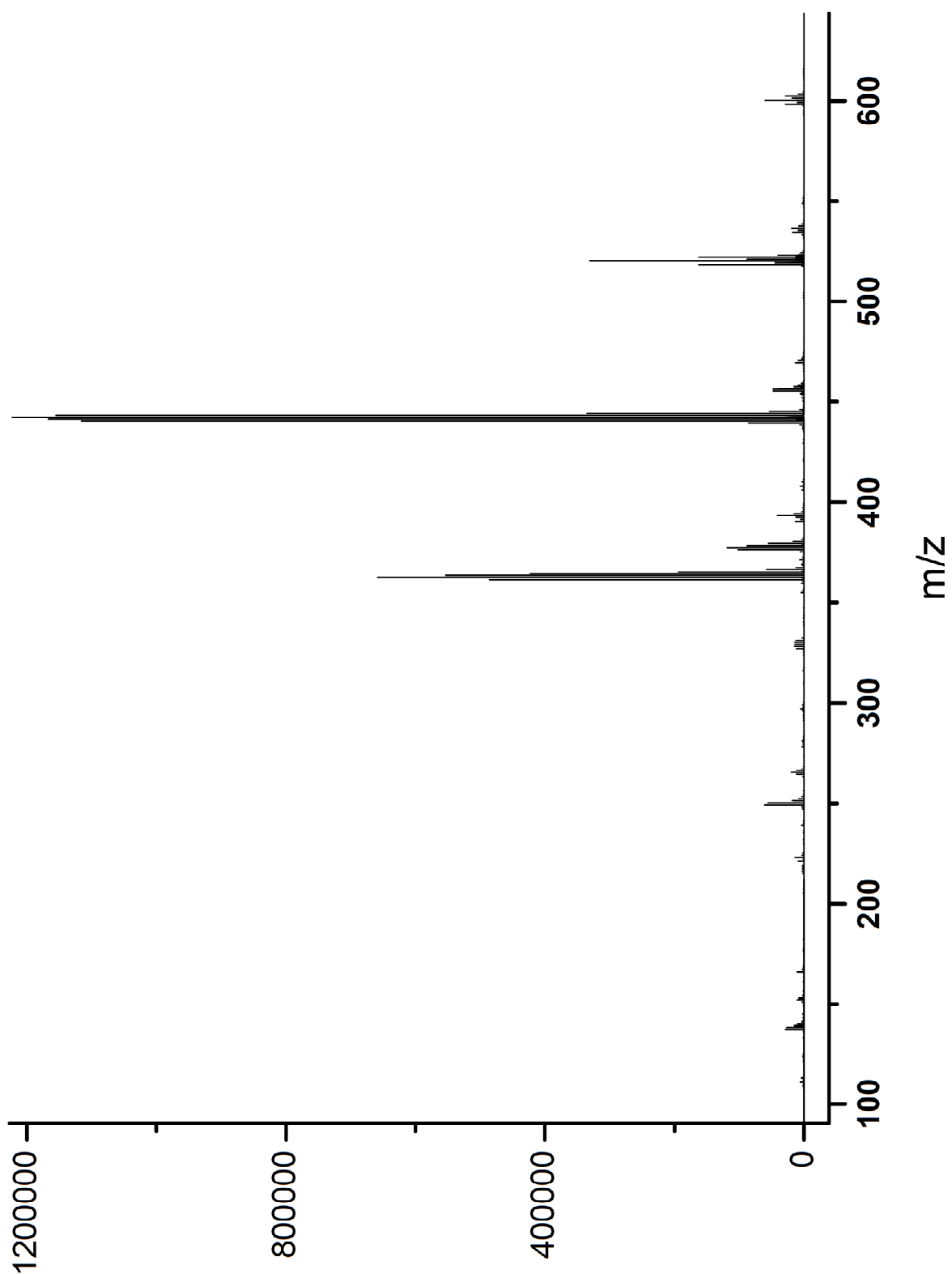


Abbildung 7-22: Positive Mode APPI Massenspektrum (Krypton Lampe mit 10 eV und 10,6 eV Emissionslinien) einer zweiten Photolysemischung mit längerer Belichtungszeit und größeren Anteilen an Photolyseprodukten (im Vergleich zur Messung Abbildung 7-21)

7.6.2. NMR-Spektren

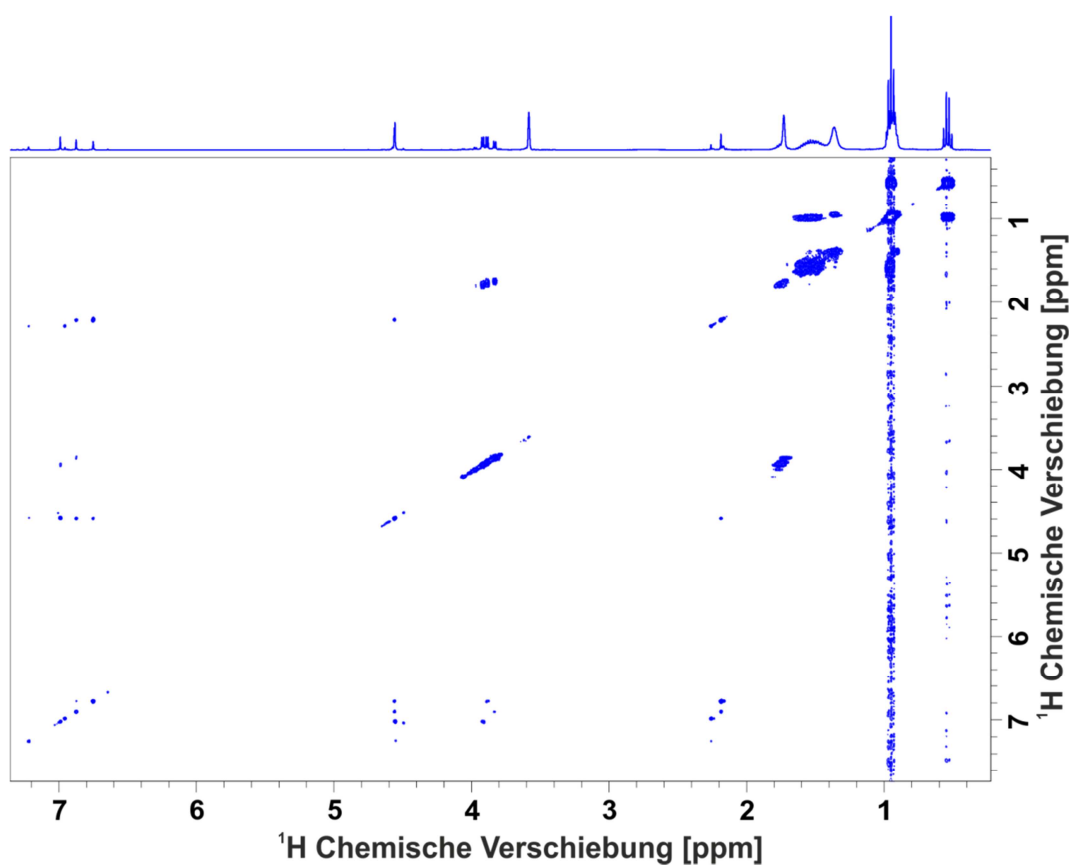


Abbildung 7-23: COSY Spektrum (400.1 MHz ^1H Resonanzfrequenz) in THF- d_8 bei 300 K.

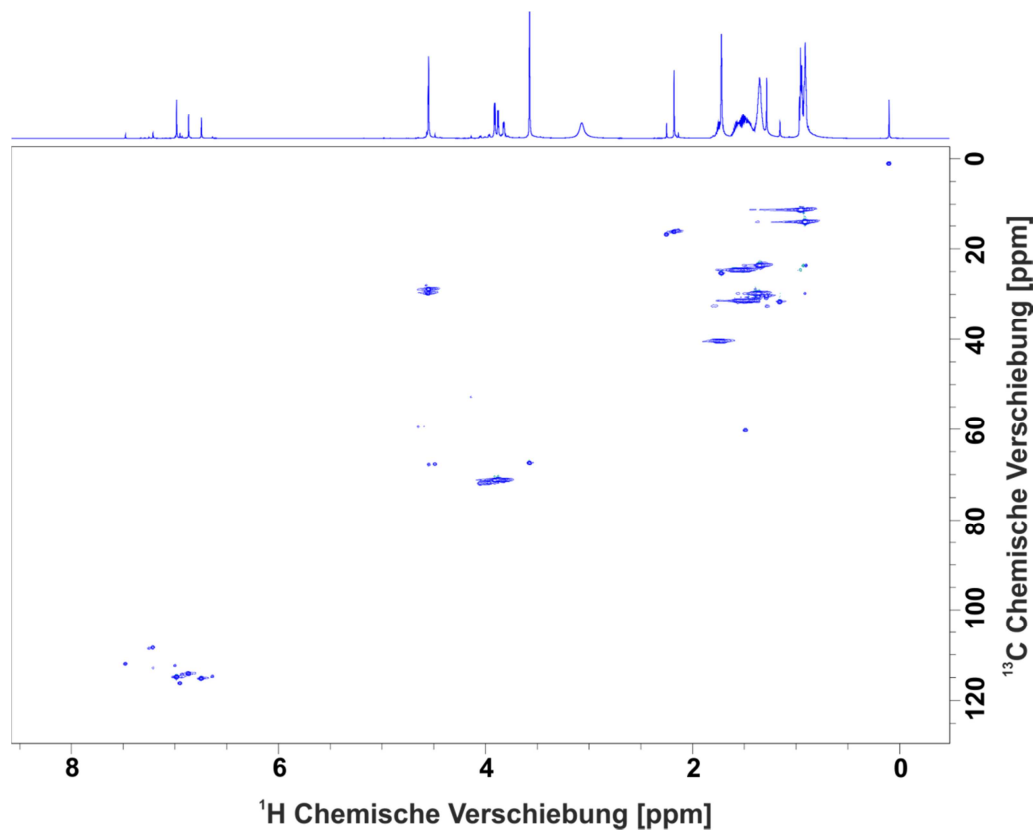


Abbildung 7-24: HSQC Spektrum (400.1 MHz ^1H Resonanzfrequenz) der Photolysemischung in THF- d_8 bei 300 K.

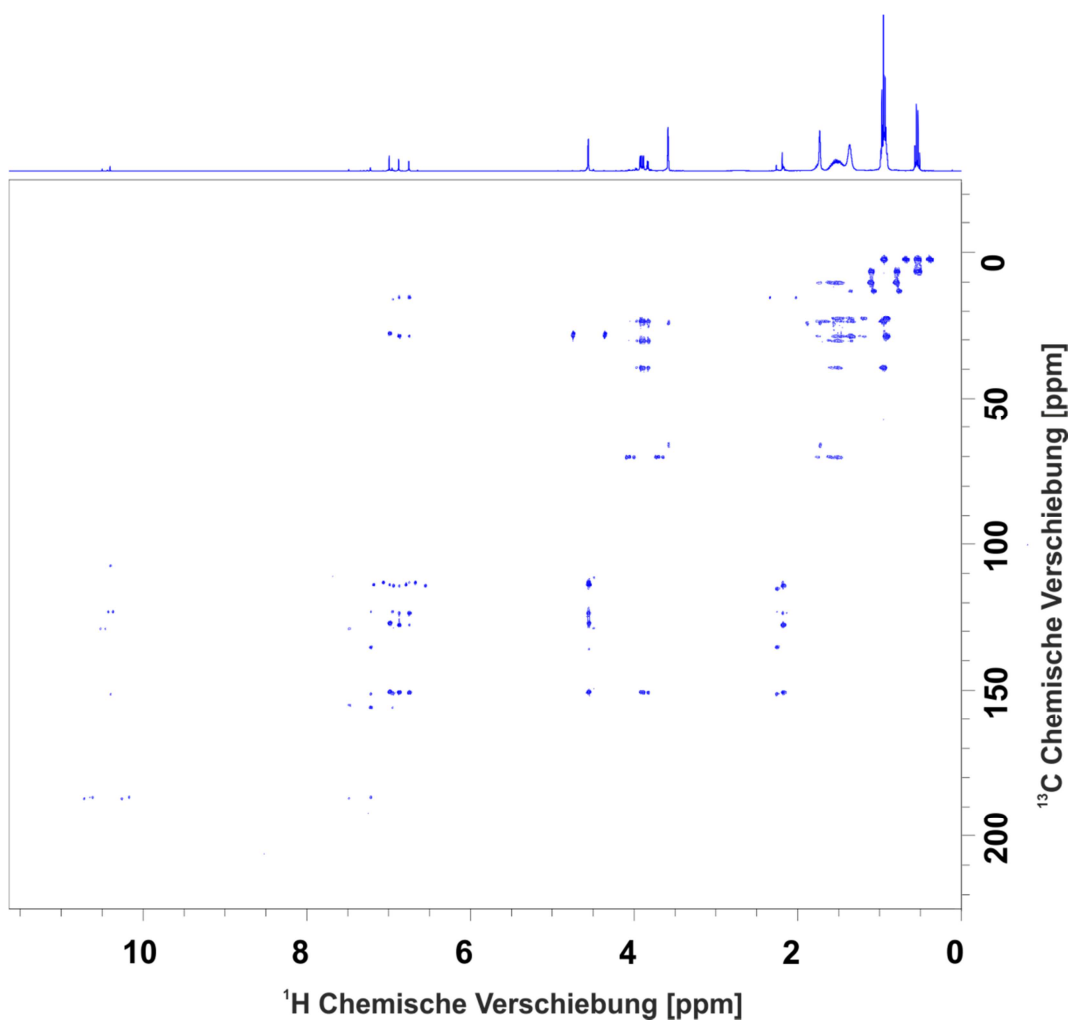


Abbildung 7-25: HMBC Spektrum (400.1 MHz ^1H Resonanzfrequenz) der Photolysemischung in THF- d_8 bei 300 K.

8. Literatur

- [1] S. R. Y. Cajal; *Rev. Trimest. Histol. Norm. Patol.* **1888**, 1, 11-16.
- [2] H. K. Hartline; *J. Cell. Physiol* **1934**, 5, 229-247.
- [3] G. Wald, A.-B. Clark; *J. Gen. Physiol.* **1937**, 21, 93-105.
- [4] R. Granit; *J. Opt. Soc. Am.* **1941**, 31, 570-580.
- [5] R. Granit; *Acta Physiol. Scand.* **1942**, 3, 137-151.
- [6] R. Granit; *Acta Physiol. Scand.* **1944**, 7, 216-220.
- [7] G. Wald. *Vision: Photochemistry Medical Physics*. Year Book Publishers, **1944**; 1658–1667.
- [8] H. K. Hartline, P. R. McDonald; *J. Cell. Physiol* **1947**, 30, 225-253.
- [9] Nobelprize.Org. "Ragnar Granit - Biographical".
<http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1967/granit-bio.html>
(accessed 3 Mar. 2014.).
- [10] J. Standfuss, P. C. Edwards, A. D'antona, M. Fransen, G. Xie, D. D. Oprian, G. F. X. Schertler; *Nature* **2011**, 471, 656.
- [11] G. Ciamician; *Science* **1912**, 36, 385-394.
- [12] R. E. Palacios, G. Kodis, S. L. Gould, L. De La Garza, A. Brune, D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore; *ChemPhysChem* **2005**, 6, 2359-2370.
- [13] V. Balzani, A. Credi, M. Venturi; *ChemSusChem* **2008**, 1, 26-58.
- [14] N. Corrigan, S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer; *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 6165-6212.
- [15] *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives* Royal Society of Chemistry, **2016**.
- [16] R. Bogue. *Smart materials: A review of recent developments.* **2012**; Vol. 32, 3-7.
- [17] F. Guo, Z. Guo; *RSC Advances* **2016**, 6, 36623-36641.
- [18] M. Irie; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1685-1716.
- [19] Y. Yokoyama; *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1717-1740.
- [20] *Smart Materials for Drug Delivery* Royal Society of Chemistry, **2013**.
- [21] H. Priya James, R. John, A. Alex, K. R. Anoop; *Acta Pharm Sin B* **2014**, 4, 120-127.
- [22] B. Osterby, R. D. Mckelvey, L. Hill; *J. Chem. Educ.* **1991**, 68, 424.
- [23] S. Hartley; *Nature* **1937**, 140, 281.
- [24] Y. Hirshberg; *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, 231, 903.
- [25] R. Boyle. *New experiments physico-mechanicall, touching the spring of the air and its effects.* Hall, Printer to the Univercity, **1660**.
- [26] R. Boyle. *The sceptical chymist: or Chymico-physical doubts & paradoxes, touching the spagyrist's principles commonly call'd hypostatical, as they are wont to be propos'd and defended by the generality of alchymists. Whereunto is praemis'd part of another discourse.* Printed by J. Cadwell for J. Crooke, **1661**.

-
- [27] R. E. W. Madison. *The Life of the Honourable Robert Boyle*. Taylor & Francis, **1969**.
- [28] R. Boyle. Boyle Papers. http://www.bbk.ac.uk/boyle/boyle_papers/boylepapers_index.htm (accessed 07.03.2014).
- [29] A.-L. D. Lavoisier. *Opuscles physiques et chimiques, par M. Lavoisier*. Durand neveu, Didot le jeune, Esprit, **1774**.
- [30] A. L. Lavoisier, A.-F. D. Fourcroy, L.-B. G. D. Morveau. *Traité élémentaire de chimie, présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*. **1789**; Vol. 3.
- [31] A. L. Lavoisier. *Oeuvres de Lavoisier publiées par les soins de son excellence le Ministre de l'instruction publique et des cultes Traite elementaire de chimie*. **1864**.
- [32] F. Bloch, W. W. Hansen, M. Packard; *Phys. Rev.* **1946**, 70, 474-485.
- [33] F. Bloch; *Phys. Rev.* **1946**, 70, 460-474.
- [34] E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound; *Phys. Rev.* **1946**, 69, 37-38.
- [35] S. Jochen, S. Robert, W. Karla, C. Deep, G. Santosh, S. Frank, D. Arpana, W. Josef, K. S. Judith, S. Harald; *Angew. Chem.* **2014**, 126, 2110-2116.
- [36] J. Becker-Baldus, C. Bamann, K. Saxena, H. Gustmann, L. J. Brown, R. C. D. Brown, C. Reiter, E. Bamberg, J. Wachtveitl, H. Schwalbe, C. Glaubitz; *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, 112, 9896-9901.
- [37] C. Wayne, R. Wayne. *Photochemistry*. Oxford University Press, **1995**; 88.
- [38] P. Klán, J. Wirz. *Photochemistry of Organic Compounds - From Concepts to Practice*. Wiley, **2009**; 563.
- [39] P. W. Atkins, J. De Paula. *Physikalische Chemie*. WILEY-VCH, **2006**; Vol. 4. Auflage, 886-889.
- [40] W. Demtröder. *Laserspektroskopie - Grundlagen und Techniken*. 3rd ed.; Springer Verlag, **1993**.
- [41] T. Förster; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1969**, 73, 737-744.
- [42] M. Kathan, S. Hecht; *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 5536-5550.
- [43] *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7., überarbeitete Auflage ed.; Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B., Eds.; Georg Thieme Verlag: Stuttgart, New York, 2005.
- [44] T. Förster; *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **1972**, 76, 962-963.
- [45] G. Odian. *Principles of Polymerization*. 4 ed.; **2004**; 832.
- [46] D. S. Esen, N. Arsu, J. P. Da Silva, S. Jockusch, N. J. Turro; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 1865-1871.
- [47] S. Kuch, N. Vilbrandt, M. Rehahn; *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 820-825.
- [48] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson; *Chem. Rev.* **2010**, 110, 6595-6663.
- [49] C.-P. Lee, C.-T. Li, K.-C. Ho; *Materials Today* **2017**, 20, 267-283.
- [50] J. Lalevée, J.-P. Fouassier. *Dyes and Chomophores in Polymer Science*. Wiley **2015**, 448.

- [51] D. F. Eaton. Dye Sensitized Photopolymerization. In *Adv. Photochem.*, John Wiley & Sons, Inc.: 2007.
- [52] J.-P. Fouassier, F. Morlet-Savary, J. Lalevée, X. Allonas, C. Ley; *Materials* **2010**, 3, 5130-5142.
- [53] C. S. H. Chen; *J. Polym. Sci., Part A* **1965**, 3, 1107-1125.
- [54] S. H. Lee, D. H. Nam, J. H. Kim, J.-O. Baeg, C. B. Park; *ChemBioChem* **2009**, 10, 1621-1624.
- [55] D. P. Hari, B. Konig; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 6688-6699.
- [56] M. Majek, F. Filace, A. J. V. Wangelin; *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 981-989.
- [57] V. Chegel, M. J. Whitcombe, N. W. Turner, S. A. Piletsky; *Biosensors and Bioelectronics* **2009**, 24, 1270-1275.
- [58] J. C. Scaiano, K. Stampeleskie; *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 1177-1187.
- [59] C. Deeb, C. Ecoffet, R. Bachelot, J. Plain, A. Bouhelier, O. Soppera; *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10535-10542.
- [60] Z. Nie, E. Kumacheva; *Nat. Mater.* **2008**, 7, 277.
- [61] E. Abbe; *Archiv für mikroskopische Anatomie* **1873**, 9, 413-418.
- [62] N. Herzog, J. Kind, C. Hess, A. Andrieu-Brunsen; *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11697-11700.
- [63] K. A. Ogawa, A. E. Goetz, A. J. Boydston; *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1400-1403.
- [64] J. Xuan, W.-J. Xiao; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6828-6838.
- [65] A. M. Nauth, A. Lipp, B. Lipp, T. Opatz; *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 2099-2103.
- [66] H. Bouas-Laurent, H. Dürr; *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 639-665.
- [67] H. Bouas-Laurent, H. Dürr. *Organic Photochromism*. Elsevier Science **2003**, XXVII-LIII.
- [68] J. C. Crano, R. J. Guglielmetti. *Organic Photochromic and Thermochromic Compounds*. Kluwer Academic/Plenum Publishers **1999**.
- [69] B. S. Lukyanov, M. B. Lukyanova; *Chem. Heterocycl. Compd. (N. Y., NY, U. S.)* **2005**, 41, 281-311.
- [70] R. Klajn; *Chemical Society Reviews* **2014**, 43, 148-184.
- [71] I. A. Rostovtseva, A. V. Chernyshev, V. V. Tkachev, S. M. Aldoshin, N. A. Voloshin, A. V. Metelitsa, N. I. Makarova, V. I. Minkin; *Russ. Chem. Bull.* **2015**, 64, 677-682.
- [72] H. Schenderlein, A. Voss, R. W. Stark, M. Biesalski; *Langmuir* **2013**, 29, 4525-4534.
- [73] W. Li, S. Trosien, H. Schenderlein, M. Graf, M. Biesalski; *RSC Advances* **2016**, 6, 109514-109518.
- [74] V. A. Barachevsky; *Ref. J. Chem.* **2013**, 3, 52-94.
- [75] K. Kimura, T. Yamashita, M. Kaneshige, M. Yokoyama; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 969-970.
- [76] A. K. Chibisov, H. Görner; *Chem. Phys.* **1998**, 237, 425-442.

-
- [77] J. Filley, M. A. Ibrahim, M. R. Nimlos, A. S. Watt, D. M. Blake; *J. Photochem. Photobiol., A* **1998**, *117*, 193-198.
- [78] K. Fries, S. Samanta, S. Orski, J. Locklin; *Chem. Commun.* **2008**, 6288-6290.
- [79] J.-W. Zhou, Y.-T. Li, X.-Q. Song; *J. Photochem. Photobiol., A* **1995**, *87*, 37-42.
- [80] T. Suzuki, Y. Hirahara, K. Bunya, H. Shinozaki; *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2773-2779.
- [81] K. H. Fries, J. D. Driskell, G. R. Sheppard, J. Locklin; *Langmuir* **2011**, *27*, 12253-12260.
- [82] M. Natali, S. Giordani; *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1162-1171.
- [83] Y. Shiraishi, K. Tanaka, T. Hirai; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3456-3463.
- [84] K. H. Fries, G. R. Sheppard, J. A. Bilbrey, J. Locklin; *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2094-2102.
- [85] K. Kinashi, S. Nakamura, Y. Ono, K. Ishida, Y. Ueda; *J. Photochem. Photobiol., A* **2010**, *213*, 136-140.
- [86] L. Hauser, A.-C. Knall, M. Roth, G. Trimmel, M. Edler, T. Griesser, W. Kern; *Monatsh. Chem.* **2012**, *143*, 1551-1558.
- [87] M. Sanchez-Lozano, C. M. Estévez, J. Hermida-Ramón, L. Serrano-Andres; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 9128-9138.
- [88] C. Lenoble, R. S. Becker; *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 62-65.
- [89] T. Tamaki, M. Sakuragi, K. Ichimura, K. Aoki; *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 23-26.
- [90] Y. N. Malkin, T. B. Krasieva, V. A. Kuz'min; *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **1990**, *39*, 236-243.
- [91] R. Heiligman-Rim, Y. Hirshberg, E. Fischer; *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 2465-2470.
- [92] G. Cottone, R. Noto, G. La Manna; *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 218-222.
- [93] L. Florea, A. Hennart, D. Diamond, F. Benito-Lopez; *Sensors and Actuators B: Chemical* **2012**, *175*, 92-99.
- [94] C. Wolff, J. Kind, H. Schenderlein, H. Bartling, C. Feldmeier, R. M. Gschwind, M. Biesalski, C. M. Thiele; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 485-491.
- [95] C. Wolff; *Strukturaufklärung und Reaktionsmonitoring katalytischer und photochromer Systeme mittels NMR*. Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, **2015**.
- [96] Y. Futami, M. L. S. Chin, S. Kudoh, M. Takayanagi, M. Nakata; *Chemical Physics Letters* **2003**, *370*, 460-468.
- [97] R. Delgado-Macuil, M. Rojas-López, V. L. Gayou, A. Orduña-Díaz, J. Díaz-Reyes; *Mater. Charact.* **2007**, *58*, 771-775.
- [98] R. D. Macuil, M. R. Lopez, A. O. Díaz, V. C. Pernas; *J. Phys. Conf. Ser.* **2009**, *167*, 012038.
- [99] R. Nordin, A. M. Lazim, S. A. Hasbullah; *AIP Conf. Proc.* **2013**, *1571*, 817-821.
- [100] J. L. Albert, J. Aubard, J. E. Dubois; *J. Raman Spectrosc.* **1983**, *14*, 83-86.
- [101] S. Schneider, H. Grau, J. Ringer; *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology. Section A. Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1994**, *246*, 267-274.

-
- [102] O. Ivashenko, J. T. Van Herpt, B. L. Feringa, P. Rudolf, W. R. Browne; *Langmuir* **2013**, *29*, 4290-4297.
- [103] J. B. Flannery; *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5660-5671.
- [104] A. Samat, G. Martin, R. Guglielmetti; *C. R. Acad. Sci.* **1974**, *297c*, 573.
- [105] F. M. Raymo, S. Giordani, A. J. P. White, D. J. Williams; *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 4158-4169.
- [106] J. Hobley, V. Malatesta, R. Millini, L. Montanari, W. O Neil Parker, J. Vincenzo Malatesta Roberto Millini Luciano Montanari Wallace O. Neil Parker; *Physical Chemistry Chemical Physics* **1999**, *1*, 3259-3267.
- [107] A. A. Beharry, G. A. Woolley; *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422-4437.
- [108] P. P. Birnbaum, J. H. Linford, D. W. G. Style; *Trans. Faraday Soc.* **1953**, *49*, 735-744.
- [109] D. L. Beveridge, H. H. Jaffé; *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1948-1953.
- [110] R. S. Stoll, M. V. Peters, A. Kuhn, S. Heiles, R. Goddard, M. Bühl, C. M. Thiele, S. Hecht; *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *131*, 357-367.
- [111] G. A. Woolley; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 486-493.
- [112] B. Horstmann, M. Korbus, T. Friedmann, C. Wolff, C. M. Thiele, F.-J. Meyer-Almes; *Bioorg. Chem.* **2014**, *57*, 155-161.
- [113] A. Müller, H. Kobarg, V. Chandrasekaran, J. Gronow, F. D. Sönnichsen, T. K. Lindhorst; *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 13723-13731.
- [114] A. Müller, T. K. Lindhorst; *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 1669-1672.
- [115] H. Rau; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1973**, *12*, 224-235.
- [116] C. Haessner, H. Mustroph; *Journal für Praktische Chemie* **1986**, *328*, 113-119.
- [117] W. R. Brode, J. H. Gould, G. M. Wyman; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4641-4646.
- [118] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809-1825.
- [119] K. M. Tait, J. A. Parkinson, S. P. Bates, W. J. Ebenezer, A. C. Jones; *J. Photochem. Photobiol., A* **2003**, *154*, 179-188.
- [120] H. Mauser, G. Gauglitz. *Photokinetics: Theoretical Fundamentals and Applications*. 1st ed.; Elsevier Science **1998**, Vol. 36, 554.
- [121] J. H. Lambert. *Photometria, or of the measure and gradation of light, color and shadow*. C. P. Detleffsen for the widow of V. E. Klett, **1760**.
- [122] A. Beer; *Ann. Phys.* **1852**, *162*, 78-88.
- [123] B. Borderie, D. Lavabre, J. C. Micheau, J. P. Laplante; *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2953-2961.
- [124] J. E. Sinko, B. I. Oh; *AIP Conf. Proc.* **2011**, *1402*, 245-257.
- [125] A. Tournier, X. Deglise, J. C. Andre, M. Niclaude; *J. Photochem.* **1982**, *18*, 47-56.
- [126] M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho; *J. Chem. Educ.* **1990**, *67*, 375.

-
- [127] L. Pogliani, M. N. Berberan-Santos, J. M. G. Martinho; *J. Math. Chem.* **1996**, 20, 193-210.
- [128] L. Pogliani, M. Terenzi; *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 278.
- [129] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt; *Pure Appl. Chem.* **2004**, 76, 2105-2146.
- [130] G. Gauglitz, S. Hubig; *J. Photochem.* **1985**, 30, 121-125.
- [131] G. Gauglitz, S. Hubig; *J. Photochem.* **1981**, 15, 255-257.
- [132] S. Darwish, H. M. Fahmy, M. a. A. Aziz, A. A. El Maghraby; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1981**, 344-349.
- [133] C. G. Hatchard, C. A. Parker; *Proc. Royal Soc. A* **1956**, 235, 518-536.
- [134] B. Borderie, D. Lavabre, G. Levy, J. P. Laplante, J. C. Micheau; *J. Photochem. Photobiol., A* **1991**, 56, 13-23.
- [135] P. A. Leighton, F. A. Lucy; *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 756.
- [136] F. A. Lucy, P. A. Leighton; *J. Chem. Phys.* **1934**, 2, 760.
- [137] K. L. Willett, R. A. Hites; *J. Chem. Educ.* **2000**, 77, 900.
- [138] R. G. E. Morales, G. P. Java, S. Cabrera; *Limnol. Oceanogr.* **1993**, 38, 703-705.
- [139] J. V. Sonntag, W. Knolle; *J. Photochem. Photobiol., A* **2000**, 136, 133-139.
- [140] G. W. Cowell, J. N. Pitts; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 1106-1110.
- [141] S. R. Coombes, L. P. Hughes, A. R. Phillips, S. a. C. Wren; *Anal. Chem.* **2014**, 86, 2474-2480.
- [142] L. A. Anderson, A. K. Franz; *Energy Fuels* **2012**, 26, 6404-6410.
- [143] M. Maiwald, H. H. Fischer, Y.-K. Kim, K. Albert, H. Hasse; *J. Magn. Reson.* **2004**, 166, 135-146.
- [144] F. V. Rekowski, C. Koch, R. M. Gschwind; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 11389-11395.
- [145] T. D. W. Claridge. Chapter 2 - Introducing high-resolution NMR. In *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Claridge, T. D. W., Ed. Elsevier: 2009.
- [146] T. L. Pendred, A. M. Pritchard, R. E. Richards; *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1966**, 1009-1012.
- [147] R. Freeman, H. D. W. Hill, B. L. Tomlinson; *J. Chem. Phys.* **1974**, 61, 4666-4673.
- [148] R. W. Mitchell, M. Eisner; *J. Chem. Phys.* **1960**, 33, 86-91.
- [149] F. Köksal, T. Çağlayan; *Physica B+C* **1978**, 94, 97-100.
- [150] P. M. Brown, N. R. Krishna, S. L. Gordon; *J. Mag. Reson.* **1975**, 20, 540-543.
- [151] H. S. Sandhu; *J. Mag. Reson.* **1978**, 29, 563-572.
- [152] K. Sekihara; *IEEE Trans. Med. Imag.* **1987**, 6, 157-164.
- [153] P. Schanda, V. Forge, B. Brutscher; *Proc. Natl. Acad. Sci* **2007**, 104, 11257-11262.
- [154] R. R. Ernst, L. A. Anderson; *Rev. Sci. Instrum.* **1966**, 37, 93-102.
- [155] J. S. Frye; *Concepts Magn. Reson.* **1989**, 1, 27-33.
- [156] R. L. Vold, J. S. Waugh, M. P. Klein, D. E. Phelps; *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3831-3832.

-
- [157] G. J. Ray, C. M. Szabo. Quantitative NMR for Solutions. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [158] R. Linser, V. Chevelkov, A. Diehl, B. Reif; *J. Magn. Reson.* **2007**, *189*, 209-216.
- [159] T. Madl, W. Bermel, K. Zangger; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8259-8262.
- [160] J. Kowalewski, D. Kruk. Paramagnetic Relaxation in Solution. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [161] H. M. McConnell, R. E. Robertson; *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1361-1365.
- [162] B. C. Mayo; *Chem. Soc. Rev.* **1973**, *2*, 49-74.
- [163] G. C. Levy, U. Edlund, C. E. Holloway; *J. Mag. Reson.* **1976**, *24*, 375-387.
- [164] D. L. Vanderhart. Magnetic Susceptibility and High Resolution NMR of Liquids and Solids. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [165] V. W. Miner, W. W. Conover. Shimming of Superconducting Magnets. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [166] M. Weiger, T. Speck. Shimming for High-Resolution NMR Spectroscopy. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [167] A. D. Bain. Chemical Exchange Effects in NMR* A2 - Lindon, John C. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*, Academic Press: Oxford, 1999.
- [168] D. E. Woessner. Relaxation Effects of Chemical Exchange. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [169] K. R. Metz, M. M. Lam, A. G. Webb; *Concepts Magn. Reson.* **2000**, *12*, 21-42.
- [170] G. A. Morris. Reference Deconvolution. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [171] V. Thiel, K.-J. Wannowius, C. Wolff, C. M. Thiele, H. Plenio; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16403-16414.
- [172] J. Wiesecke, M. Rehahn; *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 188-193.
- [173] T. Schwalm, M. Rehahn; *Macromolecules* **2007**, *40*, 3921-3928.
- [174] A.-K. Schönbein, M. Wagner, P. W. M. Blom, J. J. Michels; *Macromolecules* **2017**, *50*, 4952-4961.
- [175] D. A. Couch, O. W. Howarth, P. Moore; *J. Phys. E:* **1975**, *8*, 831.
- [176] J. F. McGarrity, J. Prodolliet; *J. Org. Chem* **1984**, *49*, 4465-4470.
- [177] J. F. McGarrity, J. Prodolliet, T. Smyth; *Org. Magn. Resonance* **1981**, *17*, 59-65.
- [178] R. L. Haner, P. A. Keifer. Flow Probes for NMR Spectroscopy. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [179] J. Bart, A. J. Kolkman, A. J. Oosthoek-De Vries, K. Koch, P. J. Nieuwland, H. Janssen, J. Van Bantum, K. Ampt, F. Rutjes, S. S. Wijmenga, H. Gardeniers, A. P. M. Kentgens; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5014-5015.

-
- [180] H. Ryan, S.-H. Song, A. Zaß, J. Korvink, M. Utz; *Anal. Chem.* **2012**, *84*, 3696-3702.
- [181] A. Brächer, S. Hoch, K. Albert, H. J. Kost, B. Werner, E. Von Harbou, H. Hasse; *Journal of Magnetic Resonance* **2014**, *242*, 155-161.
- [182] M. Khajeh, M. A. Bernstein, G. A. Morris; *Magn. Reson. Chem.* **2010**, *48*, 516-522.
- [183] G. C. Lloyd-Jones, N. P. Taylor; *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 5423-5428.
- [184] A. M. R. Hall, J. C. Chouler, A. Codina, P. T. Gierth, J. P. Lowe, U. Hintermair; *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 8406-8417.
- [185] N. Zientek, C. Laurain, K. Meyer, M. Kraume, G. Guthausen, M. Maiwald; *J. Magn. Reson.* **2014**, *249*, 53-62.
- [186] D. A. Foley, E. Bez, A. Codina, K. L. Colson, M. Fey, R. Krull, D. Piroli, M. T. Zell, B. L. Marquez; *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 12008-12013.
- [187] M. T. Drexler, D. A. Foley, H. W. Ward, H. J. Clarke; *Org. Process Res. Dev.* **2015**, *19*, 1119-1127.
- [188] A. L. Dunn, A. Codina, D. A. Foley, B. L. Marquez, M. T. Zell; *Magn. Reson. Chem.* **2016**, *54*, 477-484.
- [189] G. E. Wagner, P. Sakhaei, W. Bermel, K. Zangger; *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 3155-3157.
- [190] K. H. Mok, T. Nagashima, I. J. Day, J. A. Jones, C. J. V. Jones, C. M. Dobson, P. J. Hore; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12484-12492.
- [191] S. E. Denmark, B. J. Williams, B. M. Eklov, S. M. Pham, G. L. Beutner; *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5558-5572.
- [192] J. Kind, C. M. Thiele; *J. Magn. Reson.* **2015**, *260*, 109-115.
- [193] Y. Shrot, B. Shapira, L. Frydman; *J. Magn. Reson.* **2004**, *171*, 163-170.
- [194] M. Mishkovsky, L. Frydman; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2009**, *60*, 429-449.
- [195] Y. Shrot, L. Frydman; *J. Magn. Reson.* **2011**, *209*, 352-358.
- [196] L. Rouger, B. Charrier, M. Pathan, S. Akoka, P. Giraudeau; *J. Magn. Reson.* **2014**, *238*, 87-93.
- [197] S. Akoka, P. Giraudeau; *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 986-994.
- [198] E. Kupče, R. Freeman; *Magn. Reson. Chem.* **2007**, *45*, 2-4.
- [199] D. Schulze-Sünninghausen, J. Becker, B. Luy; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1242-1245.
- [200] J. Becker, B. Luy; *Magnetic Resonance in Chemistry* **2015**, *53*, 878-885.
- [201] A. Le Guennec, J.-N. Dumez, P. Giraudeau, S. Caldarelli; *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 913-920.
- [202] K. Kazimierczuk, V. Orekhov; *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 921-926.
- [203] A. S. Stern, J. C. Hoch; *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 908-912.
- [204] M. R. Palmer, B. R. Wenrich, P. Stahlfeld, D. Rovnyak; *J. Biomol. NMR* **2014**, *58*, 303-314.

-
- [205] C. M. Thiele, W. Bermel; *J. Magn. Reson.* **2012**, *216*, 134–143.
- [206] V. Y. Orekhov, V. A. Jaravine; *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, *59*, 271–292.
- [207] A. Herrera, E. Fernández-Valle, R. Martínez-Álvarez, D. Molero-Vílchez, Z. D. Pardo-Botero, E. Sáez-Barajas; *Magn. Reson. Chem.* **2015**, *53*, 952–970.
- [208] Z. D. Pardo, G. L. Olsen, M. E. Fernandez-Valle, L. Frydman, R. Martinez-Alvarez, A. Herrera; *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2706–2715.
- [209] R. Kaptein, K. Dijkstra, K. Nicolay; *Nature* **1978**, *274*, 293–294.
- [210] M. Cocivera; *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 529–532.
- [211] M. Cocivera; *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 3261–3263.
- [212] E. Daviso, G. Jeschke, J. Matysik. Photochemically Induced Dynamic Nuclear Polarization (Photo-CIDNP) Magic-Angle Spinning NMR. In *Biophysical Techniques in Photosynthesis*, Aartsma, T. J.; Matysik, J., Eds. Springer Netherlands: Dordrecht, 2008.
- [213] R. Kaptein, K. Dijkstra, F. Müller, C. G. Van Schagen, A. J. W. G. Visser; *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1978**, *31*, 171–176.
- [214] R. Benn, H. Dreeskamp. Photolysis of Aromatic Ethers. In *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, 1979; Vol. 34, p 1002.
- [215] L. T. Kuhn. Photo-CIDNP NMR Spectroscopy of Amino Acids and Proteins. In *Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy*, Kuhn, L. T., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
- [216] C. R. Bowers. Sensitivity Enhancement Utilizing Parahydrogen. In *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd: 2007.
- [217] O. Torres, B. Procacci, M. E. Halse, R. W. Adams, D. Blazina, S. B. Duckett, B. Eguillor, R. A. Green, R. N. Perutz, D. C. Williamson; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10124–10131.
- [218] B. Procacci, P. M. Aguiar, M. E. Halse, R. N. Perutz, S. B. Duckett; *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 7087–7093.
- [219] M. E. Halse, B. Procacci, S.-L. Henshaw, R. N. Perutz, S. B. Duckett; *J. Magn. Reson.* **2017**, *278*, 25–38.
- [220] G. Heitmann, C. Schutt, J. Grobner, L. Huber, R. Herges; *Dalton Transactions* **2016**, *45*, 11407–11412.
- [221] E. Stadler, M. Dommaschk, P. Fruhwirt, R. Herges, G. Gescheidt; *ChemPhysChem* **2018**, *19*, 571–574.
- [222] K. H. Mok, L. T. Kuhn, M. Goetz, I. J. Day, J. C. Lin, N. H. Andersen, P. J. Hore; *Nature* **2007**, *447*, 106.
- [223] L. Blumkin, R. Dutta Majumdar, R. Soong, A. Adamo, J. P. D. Abbatt, R. Zhao, E. Reiner, A. J. Simpson; *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 5506–5516.

-
- [224] M. V. Gomez, A. Juan, F. Jiménez-Márquez, A. De La Hoz, A. H. Velders; *Anal. Chem.* **2017**.
- [225] J. E. Scheffler, C. E. Cottrell, L. J. Berliner; *J. Mag. Reson.* **1985**, 63, 199-201.
- [226] T. Kühn, H. Schwalbe; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6169-6174.
- [227] I. Kuprov, P. J. Hore; *J. Magn. Reson.* **2004**, 171, 171-175.
- [228] C. Feldmeier, H. Bartling, E. Riedle, R. M. Gschwind; *J. Magn. Reson.* **2013**, 232, 39-44.
- [229] C. Feldmeier, H. Bartling, K. Magerl, R. M. Gschwind; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1347-1351.
- [230] P. Renzi, J. Hioe, R. M. Gschwind; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 6752-6760.
- [231] S. Delbaere. NMR Spectroscopy to Investigate Switching Reactions. In *Photon-Working Switches*, Yokoyama, Y.; Nakatani, K., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2017.
- [232] S. Nakamura, K. Uchida, A. Murakami, M. Irie; *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 5543-5545.
- [233] S. Delbaere, C. Bochu, N. Azaroual, G. Buntinx, G. Vermeersch; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 1499-1502.
- [234] J. Berthet, S. Delbaere, V. Lokshin, A. Samat, G. Vermeersch; *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, 2, 978-980.
- [235] J. Berthet, S. Delbaere, L. M. Carvalho, G. Vermeersch, P. J. Coelho; *Tetrahedron Lett.* **2006**, 47, 4903-4905.
- [236] E. B. Gaeva, V. Pimienta, S. Delbaere, A. V. Metelitsa, N. A. Voloshin, V. I. Minkin, G. Vermeersch, J. C. Micheau; *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, 191, 114-121.
- [237] C. M. Sousa, J. Berthet, S. Delbaere, P. J. Coelho; *Dyes Pigm.* **2017**, 137, 593-600.
- [238] G. Szalóki, G. Sevez, J. Berthet, J.-L. Pozzo, S. Delbaere; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 13510-13513.
- [239] Tinkerforge.Com. tinkertforge.com. <https://www.tinkerforge.com/de/> (accessed 04.03.2018).
- [240] Newport. Technical Note: Fiber Optic Coupling. <https://www.newport.com/n/fiber-optic-coupling> (accessed 02/14/2018).
- [241] Thorlabs.De. Datenblatt 0.39 NA TECS TM Hard Clad, Step-Index, Multimode Fiber <https://www.thorlabs.de/drawings/30147b5d04e6c237-6A1A3698-ED18-8E0B-97510C417797AE71/FT1000UMT-SpecSheet.pdf> (accessed (accessed 25.01.2018)).
- [242] **2008**, 64, 21.
- [243] V. Leyva, I. Corral, T. Schmierer, P. Gilch, L. Gonzalez; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 4269-4278.
- [244] X. Ma, R. Sun, J. Cheng, J. Liu, F. Gou, H. Xiang, X. Zhou; *J. Chem. Educ.* **2016**, 93, 345-350.

-
- [245] N. Pal, A. Bhaumik; *RSC Advances* **2015**, *5*, 24363-24391.
- [246] W. Li, J. Liu, D. Zhao; *Nat. Rev. Chem.* **2016**, *1*, 16023.
- [247] M. Mercuri, K. A. Pierpauli, C. L. A. Berli, M. G. Bellino; *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 16679-16684.
- [248] F. Krohm, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R. W. Stark, C. Hess, B. Stühn, A. Brunsen; *Langmuir* **2014**, *30*, 369-379.
- [249] A. Andrieu-Brunsen, S. Micoureau, M. Tagliazucchi, I. Szleifer, O. Azzaroni, G. J. a. A. Soler-Illia; *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 808-821.
- [250] F. Krohm, J. Kind, R. Savka, J. Alcaraz, D. Herold, H. Plenio, C. M. Thiele, A. Andrieu-Brunsen; *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4*, 4067-4076.
- [251] J. Hobley, V. Malatesta, W. Giroladini, W. Stringo; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 53-56.
- [252] G. Baillet, M. Campredon, R. Guglielmetti, G. Giusti, C. Aubert; *J. Photochem. Photobiol., A* **1994**, *83*, 147-151.
- [253] G. Baillet, G. Giusti, R. Guglielmetti; *J. Photochem. Photobiol., A* **1993**, *70*, 157-161.
- [254] H. Oda; *J. Soc. Dyers Colour.* **1998**, *114*, 363-367.
- [255] H. Oda; *Dyes Pigm.* **1998**, *38*, 243-254.
- [256] S. Cantekin, T. F. A. De Greef, A. R. A. Palmans; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125-6137.
- [257] P. J. M. Stals, M. M. J. Smulders, R. Martín-Rapún, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2071-2080.
- [258] T. Shikata, D. Ogata, K. Hanabusa; *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 508-514.
- [259] D. Wang, Y. Huang, J. Li, L. Xu, M. Chen, J. Tao, L. Li; *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 685-690.
- [260] V. Schmidts; *Magn. Reson. Chem.* **2017**, *55*, 54-60.
- [261] C. M. Thiele; *Concepts Magn. Reson., Part A* **2007**, *30A*, 65-80.
- [262] M. Leyendecker, N.-C. Meyer, C. M. Thiele; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11471-11474.
- [263] J. Lee, S. Oh, J. Pyo, J.-M. Kim, J. H. Je; *Nanoscale* **2015**, *7*, 6457-6461.
- [264] S. Lee, S. Oh, J. Lee, Y. Malpani, Y.-S. Jung, B. Kang, J. Y. Lee, K. Ozasa, T. Isoshima, S. Y. Lee, M. Hara, D. Hashizume, J.-M. Kim; *Langmuir* **2013**, *29*, 5869-5877.
- [265] R. Yang, S. Peng, T. C. Hughes; *Soft Matter* **2014**, *10*, 2188-2196.
- [266] R. Yang, S. Peng, W. Wan, T. C. Hughes; *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9122-9131.
- [267] L. Paudel, R. W. Adams, P. Király, J. A. Aguilar, M. Foroozandeh, M. J. Cliff, M. Nilsson, P. Sándor, J. P. Waltho, G. A. Morris; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 11616-11619.
- [268] J. Calbo, C. E. Weston, A. J. P. White, H. S. Rzepa, J. Contreras-García, M. J. Fuchter; *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1261-1274.
- [269] J. Garcia-Amorós, M. Díaz-Lobo, S. Nonell, D. Velasco; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12820-12823.

-
- [270] D. Bléger, S. Hecht. Strategies for Switching with Visible Light. In *Photon-Working Switches*, Yokoyama, Y.;Nakatani, K., Eds. Springer Japan: Tokyo, 2017.
- [271] M. M. Lerch, M. J. Hansen, G. M. Van Dam, W. Szymanski, B. L. Feringa; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 10978-10999.
- [272] M. Dong, A. Babalhavaeji, M. J. Hansen, L. Kalman, G. A. Woolley; *Chem. Commun.* **2015**, 51, 12981-12984.
- [273] K. Klaue, Y. Garmshausen, S. Hecht; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 1414-1417.
- [274] W. A. Velema, W. Szymanski, B. L. Feringa; *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2178-2191.
- [275] K. Bártová, L. Čechová, E. Procházková, O. Socha, Z. Janeba, M. Dračinský; *J. Org. Chem* **2017**, 82, 10350-10359.
- [276] E. Prochazkova, L. Cechova, J. Kind, Z. Janeba, C. M. Thiele, M. Dracinsky; *Chemistry* **2018**, 24, 492-498.
- [277] S. Ortgies, C. Depken, A. Breder; *Org. Lett.* **2016**, 18, 2856-2859.
- [278] O. Niyomura, M. Cox, T. Wirth; *Synlett* **2006**, 2006, 251-254.
- [279] M. Iwaoka, S. Tomoda; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1165-1167.
- [280] M. Martiny, E. Steckhan, T. Esch; *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1671-1682.
- [281] K. Pichler, C. Jarrett, R. Friend, B. Ratier, A. Moliton; *J. Appl. Phys.* **1995**, 77, 3523-3527.
- [282] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. a. D. Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, W. R. Salaneck; *Nature* **1999**, 397, 121-128.
- [283] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes; *Nature* **1990**, 347, 539-541.
- [284] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes; *Appl. Phys. Lett.* **1996**, 68, 3120-3122.
- [285] A. J. Blayney, I. F. Perepichka, F. Wudl, D. F. Perepichka; *Isr. J. Chem.* **2014**, 54, 674-688.
- [286] T. Junkers, J. Vandenbergh, P. Adriaenssens, L. Lutsen, D. Vanderzande; *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 275-285.
- [287] H. Gilch, W. Wheelwright; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1966**, 4, 1337-1349.
- [288] J. Djurdjevic, S. Wouters, J. Romanova, A. Shimizu, B. Champagne, T. Junkers, D. Vanderzande, D. Van Neck, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, S. Catak. *PPV Polymerization through the Gilch Route: Diradical Character of Monomers.* **2015**; Vol. 21.
- [289] A. Gassmann, S. V. Yampolskii, A. Klein, K. Albe, N. Vilbrandt, O. Pekkola, Y. A. Genenko, M. Rehahn, H. Von Seggern; *Materials Science and Engineering B* **2015**, 192, 26-51.
- [290] H. Becker, H. Spreitzer, K. Ibrom, W. Kreuder; *Macromolecules* **1999**, 32, 4925-4932.

- [291] K. F. Wong, M. S. Skaf, C.-Y. Yang, P. J. Rossky, B. Bagchi, D. Hu, J. Yu, P. F. Barbara; *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6103-6107.
- [292] H. Becker, O. Gelsen, E. Kluge, W. Kreuder, H. Schenk, H. Spreitzer; *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 145-149.
- [293] H. Roex, P. Adriaenssens, D. Vanderzande, J. Gelan; *Macromolecules* **2003**, *36*, 5613-5622.
- [294] D. C. Appleton, B. Brocklehurst, J. Mckenna, J. M. Mckenna, S. Thackeray, A. R. Walley; *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 87-90.
- [295] D. C. Appleton, B. Brocklehurst, J. Mckenna, J. M. Mckenna, M. J. Smith, P. S. Taylor, S. Thackeray, A. R. Walley; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 108-109.
- [296] N. Zaquen, P. H. M. Van Steenberge, D. R. D'hooge, M.-F. Reyniers, G. B. Marin, J. Vandenbergh, L. Lutsen, D. J. M. Vanderzande, T. Junkers; *Macromolecules* **2015**, *48*, 8294-8306.
- [297] N. Klzilkilic, H.-P. Schuchmann, C. V. Sonntag; *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 2819-2826.
- [298] B. C. Roquette; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 7664-7667.
- [299] C. Poloni, W. Szymański, L. Hou, W. R. Browne, B. L. Feringa; *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 946-951.
- [300] H.-B. Cheng, X. Tan, M.-L. Pang; *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 7933-7940.
- [301] B. Koeppe, P. M. Tolstoy, J. Guo, E. T. J. Nibbering, T. Elsaesser; *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 1106-1110.
- [302] P. M. Tolstoy, B. Koeppe, G. S. Denisov, H.-H. Limbach; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5745-5747.
- [303] C. M. Thiele, K. Petzold, J. Schleucher; *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 585-588.
- [304] Nichia.Co.Jp. SPECIFICATIONS FOR UV LED NCSU275T. [http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU275\(U365\)-E.pdf](http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU275(U365)-E.pdf) (accessed 25.01.2018).
- [305] Nichia.Co.Jp. Datasheet Nichia NCSU275T [http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU275\(U375\)-E.pdf](http://www.nichia.co.jp/specification/products/led/NCSU275(U375)-E.pdf) (accessed 25.01.2018)).



Jonas Kind
Alte Bahnhofstr. 9
64380 Roßdorf

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, _____
(Jonas Kind)

Jonas Kind
Alte Bahnhofstr. 9
64380 Roßdorf

Hiermit erkläre ich, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, _____
(Jonas Kind)

Lebenslauf

Persönliche Daten

Jonas Kind

Geburtsdatum/-ort: 17.02.1988 in Seeheim-Jugenheim

Anschrift: Alte Bahnhofstr. 9, 64380 Roßdorf

Akademischer Werdegang:

Seit 06/2014	Dissertation an der Technischen Universität Darmstadt, Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von Frau Prof. Dr. Thiele
04/2012 – 03/2014	Masterstudium Chemie am Fachbereich Chemie, TU Darmstadt, Masterarbeit unter Betreuung von Frau Prof. Dr. Thiele <i>„Das Zangger-Experiment zur Beobachtung von Kinetiken mittels NMR-Spektroskopie“</i>
10/2008 – 03/2012	Bachelorstudium Chemie am Fachbereich Chemie, TU Darmstadt, Bachelorarbeit unter Betreuung von Herr Prof. Dr. Reggelin <i>„Studien zur Anwendung der Sulfoximin-dirigierten ortholithierung auf geminale Bis(sulfoximin)e</i>

Schulische Laufbahn:

2007	Abitur
2004-2007	Gymnasiale Oberstufe Schuldorf Bergstraße, Seeheim-Jugenheim
1998-2004	Realschule Wilhelm-Leuschner-Schule, Darmstadt
1994-1998	Bessunger Grundschule

Darmstadt, den 17.03.2018

